

Reaktivität von Chlorosilanen gegenüber Aminen

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.,

vorgelegt

von Frau Diplom-Chemikerin Claudia Knopf

geboren am 09.10.1973 in Löbau / Sachsen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Roewer, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Berthold Thomas, Freiberg
Prof. Dr. techn. habil. Karl Hassler, Graz (Österreich)

Tag der Verleihung: 07.05.2004

Tempus vincit omnia – Die Zeit überwindet alles

Für meine Mutti und meine Schwester

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Synthese und Substitution von Oligosilanen	5
2.1	Darstellung und Eigenschaften von Oligosilanen	5
2.1.1	Reduktive Wurtz-Kupplung	6
2.1.2	Reaktionen von Oligosilanen unter dem Einfluß von Übergangsmetallkomplexen	9
2.1.2.1	Katalytische Dehydrokupplung von Silanen und Oligosilanen	10
2.1.3	Ringöffnungspolymerisation (ROP)	13
2.1.4	Elektrochemische Reduktion von Dichloroalkylarylsilanen	15
2.1.5	Funktionalisierung von Oligosilanen durch Chlorosubstitution	16
2.1.5.1	Substitution der Alkyl- oder Arylgruppen am Silicium gegen Cl	16
2.1.5.2	Chlorierung unter Spaltung der Si-Si-Bindung	18
2.1.5.3	Substitution von Si-H-Gruppierungen gegen Cl	19
2.1.6	Katalysierte Disproportionierung von Organohalogendisilanen	20
2.2	R ₂ N-substituierte Silane	27
2.2.1	Acyclische R ₂ N-substituierte Silane	28
2.2.2	Aufbau cyclischer R ₂ N-substituierter Silane	30
3	Grundlagen zu Ab-initio-Methoden	35
3.1	BORN-OPPENHEIMER-Näherung	36
3.1.1	HARTREE-FOCK-Methode	36
3.1.2	Basisfunktionen	38
3.1.3	Berechnung spektroskopischer Eigenschaften	41
4	Reaktivität chlorhaltiger Oligosilane gegenüber elektronenreichen Alkenen	43
4.1	Eigenschaften und Reaktionsverhalten von TDAE bzw. TPDA	43
4.2	Umsetzung von Chloromethyldisilanen mit TDAE	46
4.2.1	UV/VIS-Spektren der Reaktionsprodukte zwischen Disilanen und TDAE	49
4.2.2	Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA)	52

	Seite
4.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen 56
4.2.4	ESR-spektroskopische Ergebnisse 60
4.2.5	Mechanismus-Vorschlag für die Reaktion von 1,1,2,2-Tetra- chlorodimethyldisilan und Pentachloromethyldisilan mit TDAE 61
4.3	Umsetzung von Perchlorooligosilanen mit TDAE 67
4.3.1	IR-spektroskopische Untersuchungen 68
4.4	Umsetzung von Hexachlorodisiloxan mit TDAE 72
4.5	Umsetzung von Chloromethyldisilanen mit TPDA 75
5	Darstellung neuer cyclischer Oligosilane 77
5.1	Synthese heterocyclischer Aminoverbindungen von Elementen der IV. Hauptgruppe 77
5.1.1	Darstellung und Charakterisierung neuer Silaimidazolidine aus Monosilanen 77
5.1.1.1	Einkristallstrukturanalyse von N,N'-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3- diaz-2-silacyclopentan und N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3- diaz-2-silacyclopentan 82
5.1.2	Darstellung und Charakterisierung neuer heterocyclischer Germaniumverbindungen aus Monogermanen 84
5.1.2.1	Einkristallstrukturanalyse von N,N'-Dimethyl-2,2,4,4- tetraphenyl-1,5-diaz-2,4-digerma-3-oxacycloheptan und N,N'- Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaz-2-germacyclopentan 86
5.1.3	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Bis-[N,N'-diphenyl-2- methyl-1,3-diaz-2-silacyclopentan] und Bis-[N,N'-diphenyl-2- chloro-1,3-diaz-2-silacyclopentan] 91
5.1.3.1	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Bis-[N,N'-diphenyl-2- methyl-1,3-diaz-2-silacyclopentan] und Bis-[N,N'-diphenyl-2- chloro-1,3-diaz-2-silacyclopentan] 95
5.1.3.2	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von N,N'-Diphenyl-2,2,3,3- tetramethyl-1,4-diaz-2,3-disilacyclohexan 98
5.1.3.3	Spektroskopische Charakterisierung der aminosubstituierten cyclischen Oligosilane 100
5.2	Synthese homocyclischer Tetrasilane 109

	Seite
5.2.1	Darstellung und Charakterisierung substituierter Cyclotetrasilane 109
5.2.2	Röntgeneinkristallstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetracyclohexyl- phenylcyclotetrasilan 111
5.3	Charge-Transfer-(CT-)Komplexbildung zwischen cyclischen Oligosilanen und TCNE 113
6	Zusammenfassung und Ausblick 122
7	Experimenteller Teil 127
7.1	Arbeitstechniken 127
7.2	NMR-Spektroskopie 127
7.3	ESR-Spektroskopie 128
7.4	IR-Spektroskopie 128
7.5	Raman-Spektroskopie 128
7.6	UV/VIS-Spektroskopie 129
7.7	GC/MS-Messungen 129
7.8	Elementaranalysen 129
7.9	Ab-initio-Berechnungen 130
7.10	Kristallstrukturanalysen 130
7.11	Synthese und Charakterisierung der Chloromethyldisilane 137
7.11.1	1,2-Dichloromethyldisilan (2a) 137
7.11.2	1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) und Pentachloromethyl- disilan (2c) 137
7.12	Homogene Disproportionierung der Disilane 138
7.12.1	Disproportionierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (2a) mit TDAE in n-Hexan 138
7.12.2	Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) mit TDAE in n-Hexan 139
7.12.3	Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) mit TDAE in Dimethoxyethan (DME) 140

	Seite
7.12.4 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) und Pentachloromethyldisilan (2c) mit TDAE in n-Hexan	140
7.12.5 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) und Pentachloromethyldisilan (2c) mit TDAE in Acetonitril	141
7.12.6 Disproportionierung von Hexachlorodisilan (2d) mit TDAE in n-Hexan	143
7.12.7 Disproportionierung von Hexachlorodisiloxan (2f) mit TDAE in DME	144
7.12.8 Disproportionierung von Hexachlorodisiloxan (2f) mit TDAE in DME	144
7.12.9 Disproportionierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (2a) mit TPDA in DME	145
7.12.10 Disproportionierung einer 1 : 3 – Mischung aus 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (2a) und 1-Chloropentamethyldisilan (2h) mit TPDA in DME	146
7.12.11 Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) mit TPDA in DME	146
7.12.12 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) und Pentachloromethyldisilan (2c) mit TPDA in DME	147
7.12.13 Disproportionierung von Hexachlorodisilan (2d) mit TPDA in DME	147
7.13 Synthese und Charakterisierung heterocyclischer monomerer Silan- und Germaniumverbindungen	148
7.13.1 N,N'-Dimethyl-2,2-chloromethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (1Na)	148
7.13.2 1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro[4.4]nonan (1Nd)	149

		Seite
7.13.3	N,N'-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan (1Nk) und N,N'-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan (1Nka)	150
7.13.4	1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-germaspiro[4.4]nonan (1Nm)	151
7.13.5	N,N'-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nd)	152
7.13.6	N,N'-Diphenyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Ni)	152
7.13.7	N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nj)	153
7.13.8	N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan (2NI)	154
7.14	Synthese und Charakterisierung heterocyclischer dimerer Silanverbindungen	155
7.14.1	2-Dichloromethylsilyl-2-methyl-N,N'-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (5b)	155
7.14.2	Bis-[N,N'-dimethyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5d)	156
7.14.3	Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5e)	157
7.14.4	Darstellung von Bis-[N,N'-dimethyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5f) neben 1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro-[4,4]-nonan (1Nd) und 2-Chloro-N,N'-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (1Nn)	158
7.14.5	Darstellung von Bis-[N,N'-diphenyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5g) neben N,N'-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nd) und 2-Chloro-N,N'-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nn)	159
7.14.6	N,N'-Dimethyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (6a)	160

	Seite
7.14.7	N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (6b) 161
7.15	Synthese und Charakterisierung cycloalkylphenylsubstituierter Cyclotetrasilane 162
7.15.1	Cyclopentyltrichlorosilan 162
7.15.2	Cyclopentylphenyldichlorosilan 162
7.15.3	1,2,3,4-Tetracyclopentylphenylcyclotetrasilan (4a) 163
7.15.4	1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilan (4b) 164
8	Anhang 166
8.1	Überblick über alle verwendeten bzw. synthetisierten Verbindungen und deren Abkürzungen 166
8.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 168
8.3	Veröffentlichungen 170
8.3.1	Zeitschriftenbeiträge 170
8.3.2	Posterbeiträge 171
8.4	Lebenslauf 172
8.5	Danksagung 173

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren hat die Chemie der Oligosilane, bedingt durch deren vielseitige Verwendungsmöglichkeiten als potentielle Precursoren für Hochleistungskeramiken (Si/B/N/C-Systeme) ^[1,2,3,4,5,6] auch industrielles Interesse gefunden. Die bei der MÜLLER-ROCHOW-Synthese ^[7,8] anfallende sogenannte Disilanfraktion (DSF) enthält ein Gemisch aus Chloromethyldisilanen, die wegen ihrer Chlorofunktionalisierung hochreaktiv und damit einer breiten Palette von Folgereaktionen zugänglich sind, z.B. mit Aminen.

Sowohl die DSF als Mischung als auch die reinen Chloromethyldisilane lassen sich in Gegenwart von LEWIS-BASEN in die entsprechenden Chloromethyloligosilane konvertieren ^[9,10,11,12], welche dann nach chemischer Modifizierung in geeignete Grünkörper überführt werden können. Der Mechanismus der LEWIS-BASE-katalysierten Disilan-Disproportionierung ist aus diesen Gründen in den letzten 10 Jahren intensiv untersucht worden. Bereits 1974 beschrieben Calas, Dunogues und Deleris ^[13] die katalytische Wirkung der LEWIS-BASE Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei der Disproportionierung von verschiedenen Chloromethyldisilanen und schlugen einen sterisch sehr anspruchsvollen Vier-Zentren-Übergangszustand für den Reaktionsverlauf vor ^[14]. Kummer et al. gelang es durch Umsetzung von Chloromethyldisilanen, aber auch verschiedener Halogendisilane

^[1] G. Roewer, U. Herzog, K. Trommer, E. Mueller, S. Fruehauf, Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany 101 (2002) (High Performance Non-Oxide Ceramics I) 59.

^[2] M. Jansen, B. Jaeschke, T. Jaeschke, Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany 101 (2002) (High Performance Non-Oxide Ceramics I) 137.

^[3] J. Clade, D. Sporn, U. Mueller, M. Jansen, High Temperature Ceramic Matrix Composites, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany 62 (2001) [International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites], 4th, Munich, Germany, Oct. 1-3, 2001.

^[4] H. -P. Baldus, G. Passing, Bayer AG, Zentrale Forschung, Leverkusen, Germany, Advances in Science and Technology, Faenza, Italy 7 (1995) (Advanced Structural Fiber Composites) 125.

^[5] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H -P. Martin, E. Müller, Applied Organomet. Chem. 11 (1997) 71.

^[6] Muraoka, Kouichi; Kurihara, Kazuaki; Journal of the Electrochemical Society 149(4) (2002) F23.

^[7] R. Müller, D.R.P. C 57 411 (Juni 1942); Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden 12 (1963) 1633.

^[8] E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 963; U.S.P. 2 380 995 (1941/45), Chem. Abstr. 39 (1945) 4889.

^[9] R. F. Trandell, G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem. 40 (1978) 1305.

^[10] G. D. Cooper, A. R. Gilbert, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5042.

^[11] R. Richter, N. Schulze, G. Roewer, J. Albrecht, J. prakt. Chem. 339 (1997) 145.

^[12] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, J. Organomet. Chem. 507 (1996) 221.

^[13] R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, J. Organomet. Chem. 71 (1974) 371.

^[14] R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, N. Duffaut, J. Organomet. Chem. 225 (1982) 117.

(Si_2F_6 , Si_2Cl_6 und Si_2Br_6), mit zweizähligen Stickstoffbasen stabile Halogendisilan-Base-Addukte darzustellen^[15,16,17]. Die Lösungen dieser Komplexe, z.B. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$, in THF oder Dioxan dagegen zersetzen sich bei 25 °C zu $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ und dem Silylen $\text{SiCl}_2 \cdot \text{bipy}$ ^[15,16]. Diese Ergebnisse lieferten den ersten direkten Hinweis für die Bildung donorstabilisierter Silylene während der basenkatalysierten Disproportionierung von Disilanen. Spätere Arbeiten von Richter et al.^[18,19] hatten u.a. die Optimierung des Disproportionierungsprozesses zum Ziel, wobei durch die gelungene Fixierung des Katalysators an SiO_2 erstmals eine heterogene Reaktionsführung möglich gemacht wurde. Dadurch gelang es die Reaktionsprodukte vom Katalysator getrennt zu erhalten. Aufbauend auf dem resultierenden Produktspektrum wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, durch den unter Silyleneinschub in Si-Cl-Bindungen die spektroskopisch identifizierten Oligosilane erklärbar sind^[12]. Neuere Arbeiten von Schulze^[20] prüften detailliert die Konsequenzen von:

- homolytischer Disilanspaltung in zwei Silylradikale
- heterolytischer Disilanspaltung in ein Silyl-Kation und ein Silyl-Anion
- oxidativer Addition an ein niederwertiges Zentralatom eine Komplexes.

Unter diesen Aspekten wurden stickstoffhaltige Basen und metallorganische Verbindungen mit niederwertigen Zentralatomen als Katalysatoren getestet, auch um Hinweise auf eventuell ablaufende Elektronenübertragungsreaktionen zu erhalten und zu überprüfen, ob das erste Ionisationspotential der Base als ein Kriterium für deren katalytische Aktivität herangezogen werden könnte. Hildebrandt und Engels^[21] versuchten mittels ab-initio-Rechnungen den Einfluß von LEWIS-BASEN auf den Reaktionsmechanismus der Disproportionierung von halogenierten Disilanen zu klären. Die Ergebnisse der Berechnungen stimmen nicht mit der mechanistischen Vorstellung überein, daß zunächst die Bildung eines Donor-Disilan-Komplexes stattfindet, wodurch die Si-Cl-Bindung geschwächt und eine anschließende 1,2-Verschiebung des Chloratoms bewirkt werden soll.

^[15] D. Kummer, H. Köster, M. Speck. Angew. Chem. 81 (1969) 574.

^[16] D. Kummer, H. Köster, Angew. Chem. 81 (1969) 897.

^[17] D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, J. Organomet. Chem. 178 (1979) 29.

^[18] J. Albrecht, R. Richter, G. Roewer, DE 4 207 299 (1992), Chem. Abstr. 120 (1994) 191994f.

^[19] R. Richter, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (1995).

^[20] N. Schulze, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (1999).

^[21] H. Hildebrandt, B. Engels, Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 400.

Wegen ihrer Chlorofunktionalität lassen sich Chloromethyloligosilane u.a. durch Umsetzung mit sekundären Aminen oder Amiden in Dialkylaminoverbindungen überführen, anschließend aber auch durch Chlorwasserstoff wieder leicht re-substituieren. Dadurch hat z.B. die Dialkylaminogruppe bereits häufig Verwendung als Schutzgruppe gefunden ^[22]. Mehrfach funktionalisierte Amine, z.B. Ethylen-diamin (en) können außerdem mit Chlorosilanen höherkoordinierte Chelatkomplexe bilden ^[23]. Boudjouk et al. gelang bei ihren Untersuchungen die Darstellung des neuen interessanten Komplexes $[\text{pedeta} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}^+]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]$ ^[24] durch Umsetzung von Trichlorosilan mit N,N,N',N',N''-Pentaethyldiethylentriamin (pedeta). Die leichte Substituierbarkeit des Chlors in Chlorosilanen durch primäre und sekundäre Amine ist unter dem Anwendungsaspekt, z.B. Aminosilane als geeignete Precursoren für Si_3N_4 -Keramiken ^[6] bzw. Aminierung zur Formstabilisierung von chlorofunktionalisierten Polysilanformkörpern (Fasern, Membranen) zu nutzen, von praktischem Interesse ^[5].

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen der Dissertation die Zusammenhänge zwischen elektronischer Situation, Molekülstruktur und Reaktivität in unterschiedlichen Systemen Chlorosilan / Amin detailliert untersucht.

In Bezug auf die katalysierte Disproportionierung von chlorierten Disilanen wurden speziell elektronenreiche aminosubstituierte Alkene als Katalysatoren eingesetzt, um Hinweise zu dabei möglicherweise ablaufenden Elektronenübertragungsreaktionen, die Schlüsselschritte der Disproportionierung verkörpern könnten, zu erhalten. Von der Aminofunktionalisierung der verwendeten Alkene waren auch mögliche Effekte bezüglich einer Chelatbildung mit dem zugesetzten Silan oder der intermediär gebildeten Silylenspezies zu prüfen.

Ein damit verknüpfter zweiter Schwerpunkt der Arbeit lag in der Fragestellung, inwieweit die Umsetzung mit Diaminen zur Synthese neuartiger substituierter Cyclosilane mit Si-N-Bindungen im Ring nutzbar ist. Von ihnen wurden Charge-Transfer-(CT-)Effekte als Donatoren gegenüber elektronendefizienten Alkenen erwartet. Zum gezielten Aufbau ringförmiger Strukturen wurden verbrückende Diamine zur Substitution chlorierter Mono- und Oligosilane verwendet. Dabei wurden nicht nur die Länge der Siliciumkette, sondern auch die Ringgröße und die Substituenten am N-Atom

^[22] K. Trommer, U. Herzog, G. Roewer, J. Organomet. Chem. 540 (1997) 119.

^[23] B.-K. Kim, S.-B. Choi, S. D. Kloos, P. Boudjouk, Inorg. Chem. 39 (2000) 728.

^[24] S.-B. Choi, B.-K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 8117.

variiert, woraus eine Veränderung im CT-Verhalten gegenüber zugesetzten Akzeptoren erwartet wurde. Da bisher noch wenig Verbindungen solchen Typs bekannt sind, existiert auch nur lückenhaftes analytisches Datenmaterial zu cyclischen aminosubstituierten oligomeren Silanen. Daher war auch ein Beitrag zur Strukturaufklärung von Polymeren mit Si-N-C-Struktureinheiten zu erbringen. Um vergleichende Aussagen für CT-Wechselwirkungen zwischen Silan und Akzeptor aufgrund einer Aminosubstitution am Si-Atom zu erhalten, wurden neben cyclischen Aminosilanen auch cycloalkyl-phenyl-substituierte Cyclooligosilane via WURTZ-Kupplungsreaktion dargestellt.

Mittels ab-initio-Methoden wurden außerdem die Strukturen einiger Verbindungen sowie deren Eigenschaften berechnet und mit den praktischen Resultaten verglichen.

2 Synthese und Substitution von Oligosilanen

2.1 Darstellung und Eigenschaften von Oligosilanen

Zum Aufbau maßgeschneiderter Oligosilane sind verschiedene Syntheserouten bekannt. In der Regel geht man dabei von monomeren Silanen aus. Zunehmend werden aber auch die beim MÜLLER-ROCHOW-Prozess anfallenden Disilane zur Darstellung oligomerer Silane verwendet. Eine der bis heute häufig benutzten Methoden ist die reduktive WURTZ-Kupplung von Chloromethylsilanen mit Alkalimetallen (Li, Na, K, Na/K, Kaliumgraphit = C₈K). Daneben spielen u.a. die Übergangsmetall-katalysierte dehydrierende Polymerisation bzw. katalytische Dehydrokupplung von Silanen und Oligosilanen, die Ringöffnungspolymerisation (ROP), die elektrochemische Reduktion von Dichloroalkylarylsilanen und die katalysierte Disproportionierung von Organohalogendisilanen eine wesentliche Rolle. Die gezielte Funktionalisierung der so erhaltenen alkyl- und arylsubstituierten Oligosilane erfolgt nach dem Aufbau der Oligosilaneinheiten.

Aus dem Vergleich der UV-Spektren linearer Oligosilane ergibt sich, daß bei Verlängerung der Si-Kette eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande eintritt ^[25,26]. Dieses Verhalten von Oligosilanen wird durch die Konjugation und Delokalisierung der Si-Si- σ -Bindungselektronen von Oligosilanen hervorgerufen. λ_{\max} (σ - σ^* Übergang) erreicht in Polydialkylsilanen einen Wert von 300–400 nm ^[27,28]. Dieser ist allerdings stark von der Konformation der Si-Kette im Polysilan abhängig. Mittels quantenchemischer Berechnungen konnten Michl et al. ^[29,30] zeigen, daß die all-trans-Konformation zu einer maximalen Elektronendichte-Delokalisierung entlang der Si-Kette im Polysilan führt.

Cyclosilane bilden leicht Radikalanionen. Deren ESR-Spektren zeigten, daß eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den gesamten Ring vorliegt (Abb.1) ^[31,32,33,34].

^[25] M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, J. Organomet. Chem. 5 (1966) 120.

^[26] W. G. Boberski, A. L. Allred, J. Organomet. Chem. 88 (1975) 65.

^[27] R. D. Miller, B. L. Farmer, W. Fleming, R. Sooriyakumaran, J. Rabolt, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 2509.

^[28] R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, Macromolecules 21 (1988) 3122.

^[29] K. A. Klingensmith, J. W. Downing, R. D. Miller, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7438.

^[30] R. D. Miller, J. Michl, Chem. Rev. 89 (1989) 1359.

^[31] E. Carberry, R. West, G. E. Glass, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5446.

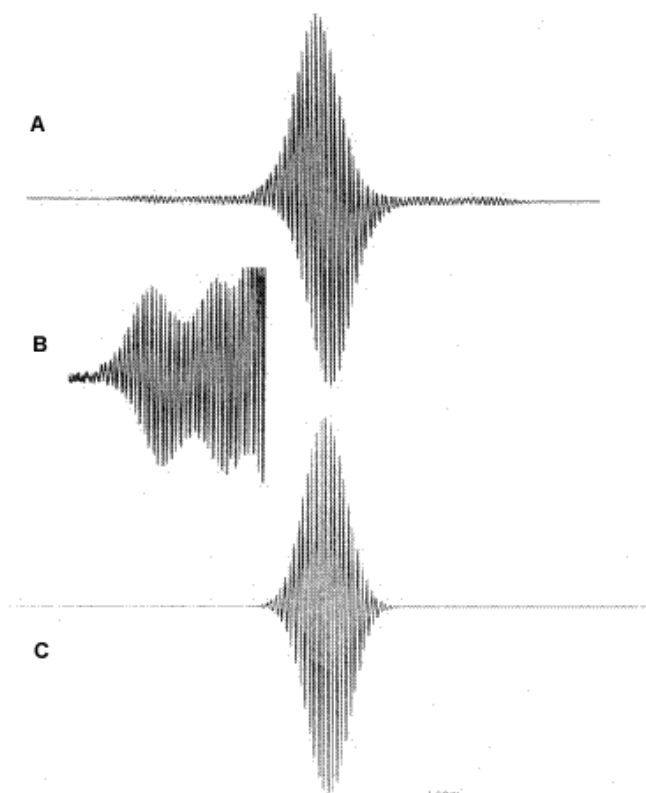
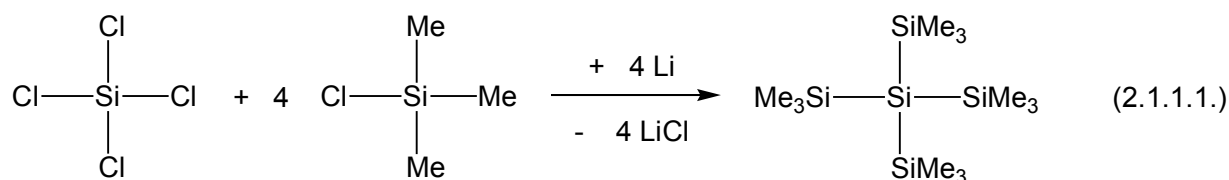


Abb.1: ESR-Spektrum ^[34] des (^tBuMeSi)₄-Anionradikals (A), B zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der ¹³C-Seitenbanden-Multipletts, simuliertes ESR-Spektrum mit angenommenen Kopplungskonstanten von $a_{\text{SiMe}} = 0.56 \text{ G}$ und $a_{\text{Si-t-Bu}} = 0.28 \text{ G}$ (C)

2.1.1 Reduktive WURTZ-Kupplung

Die reduktive WURTZ-Kupplung wurde erstmals 1921 von Kipping ^[35,36] angewandt, wobei durch Reaktion von Dichlorophenylsilan mit Natrium ein phenylsubstituiertes Polysilan erhalten werden konnte. Über diese Syntheseroute lassen sich je nach Wahl des eingesetzten Eduktes bzw. -gemisches, des verwendeten Alkalimetalles und der Reaktionsführung verschiedenartig strukturierte, d.h. kettenförmige, cyclische, aber auch verzweigte Oligosilane aufbauen. So erhielt z.B. Gilman ^[37] durch Kupplung von Tetrachlorosilan und Chlorotrimethylsilan mit Lithium in THF Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Gl. 2.1.1.1.



^[32] M. Biernbaum, R. West, J. Organomet. Chem. 131 (1977) 179.

^[33] H. Bock, W. Kain, M. Kira, R. West, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 7667.

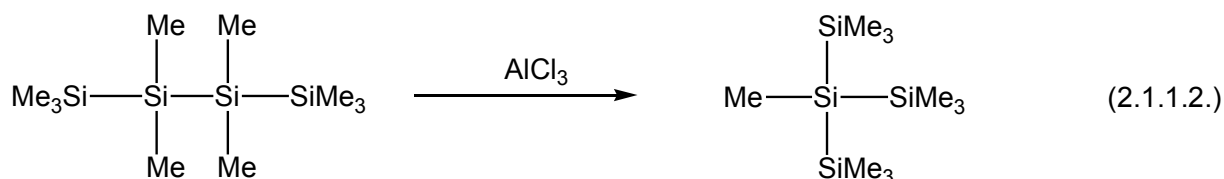
^[34] B. J. Helmer, R. West, Organometallics 1 (1982) 1458.

^[35] F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc. 119 (1921) 830.

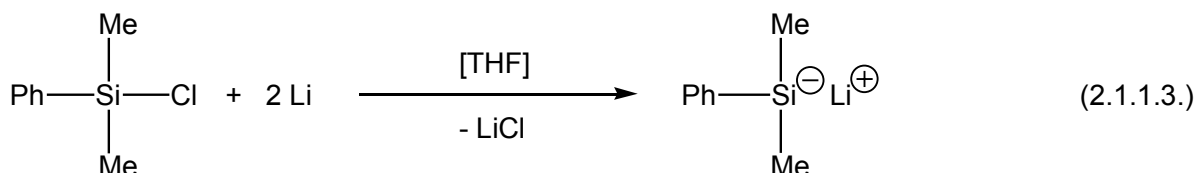
^[36] F. S. Kipping, J. Chem. Soc. 125 (1924) 2291.

^[37] H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1454.

Durch Zusatz katalytisch aktiver Mengen von wasserfreiem AlCl_3 zu cyclischen, aber auch acyclischen permethylierten Oligosilanen lassen sich diese auch zu hochverzweigten Oligomeren umlagern ^[38] (siehe Gl. 2.1.1.2.).



Um den Reaktionsverlauf beim Aufbau von Oligosilanen kontrollieren zu können, empfiehlt es sich oft zunächst eine Chlorosilankomponente zu lithiieren (Gl. 2.1.1.3.) und diese in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem weiteren Chlorosilan unter Salzeliminierung zu koppeln (Gl. 2.1.1.4.). Diese Methode wird häufig zur Darstellung endständig phenylierter Oligosilane verwendet ^[39,40], z.B.:



Ein weiterer etablierter Weg, um zu Silylanionen zu gelangen, ist die nucleophile Spaltung von Oligosilanen mittels starker Basen, wie z.B. MeLi , MeONa oder aber $^t\text{BuOK}$ in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF, DME oder HMPT ^[41,42,43,44,45]. Bei der Umsetzung von Oligosilanen mit MeLi werden bevorzugt die inneren Si-Si-Bindungen gespalten ^[46,47]. Apeloig et al. ^[47,48] gelang, im Gegensatz zu

^[38] M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4845.

^[39] K. Schenzel, K. Hassler, Spectrochim. Acta 50A (1994) 127.

^[40] U. Herzog, C. Notheis, E. Brendler, G. Roewer, B. Thomas, Fresenius' J. Anal. Chem. 357 (1997) 503.

^[41] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, Tetrahedron Lett. (1971) 1511.

^[42] G. A. Olah, R. J. Hunadi, J. Am. Chem. Soc. 104 (1980) 6089.

^[43] W. C. Still, J. Org. Chem. 41 (1976) 3063.

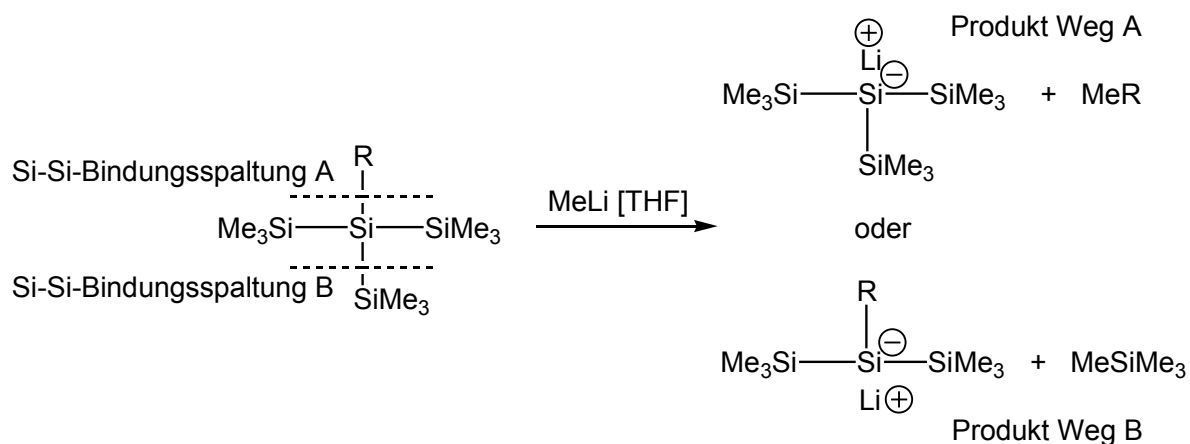
^[44] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 303.

^[45] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, J. Organomet. Chem. 437 (1992) 85.

^[46] H. Gilman, R. L. Harrel, J. Organomet. Chem. 9 (1967) 67.

^[47] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, Organometallics 16 (1997) 1265.

Panell et al. ^[49], auch die selektive Abspaltung endständiger Si-Si-Bindungen mit MeLi. Die Untersuchungen zeigten, daß bei Umsetzung von verzweigten Oligosilanen der nucleophile Angriff der Base am sterisch weniger gehinderten Si-Atom erfolgt (Schema 1).



Weg A: R = SiMe₂^tBu, SiMe₂SiMe₃, SiMe₂SiMe₂^tBu

Weg B: R = SiMe(SiMe₃)₃, Si(SiMe₃)₃, SiMe₂Si(SiMe₃)₃, SiMeHSi(SiMe₃)₃

Schema 1: Steuerungsmöglichkeiten der Si-Si-Bindungsspaltung mittels MeLi

Die Verwendung von ^tBuOK in THF oder DME zur Generierung von Silylanionen hat gegenüber den Umsetzungen mit MeLi mehrere Vorteile. Zum einen werden die Reaktionszeiten wesentlich verkürzt. Desweiteren werden hierbei nur die peripheren Si-Si-Bindungen gespalten, was den Aufbau höherer Oligosilylanionen ermöglicht ^[50,51].

Mit Silylanionen als Synthone lassen sich auch dendritische Oligosilane aufbauen ^[52,53,54,55], z.B. entsteht durch die Umsetzung von MeSi(SiMe₂)₃ mit LiSi(SiMe₃)₃ das Oligosilan Si₁₆Me₃₄ (siehe Gl. 2.1.1.5.).

^[48] Y. Apeloig, G. Korogodsky, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1091.

^[49] S. M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, J. Organomet. Chem. 499 (1995) 247.

^[50] C. Marschner, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 221.

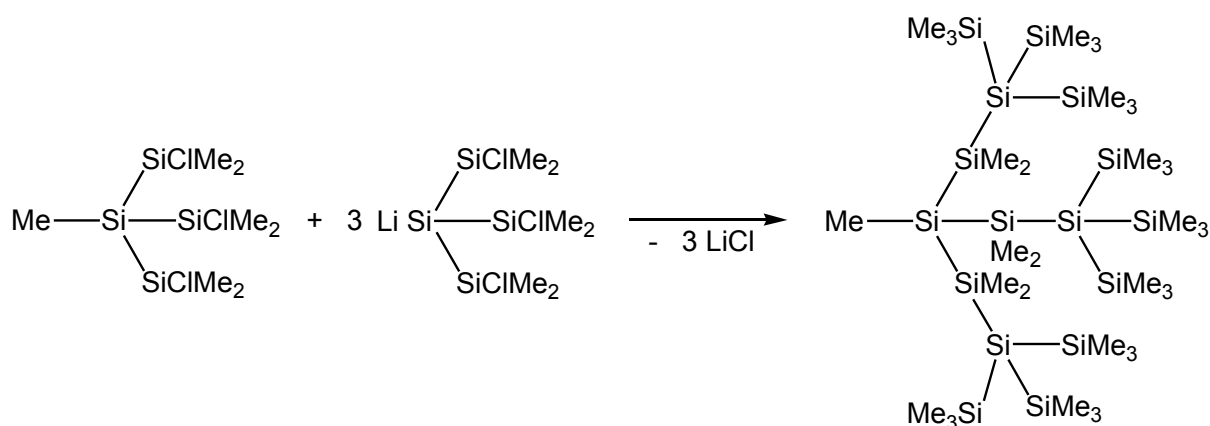
^[51] C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, Angew. Chem. 114 (2002), 1031.

^[52] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, Inorg. Chem. 32 (1993) 2694.

^[53] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 4195.

^[54] J. B. Lambert, J. L. Pflug, J. M. Denari, Organometallics 15 (1996) 615.

^[55] A. Watanabe, M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 6436.



(2.1.1.5.)

Als gemeinsames Molekülgerüstmerkmal haben alle bisher bekannten Dendri-
mere eine SiMe_2 -Spacer-Gruppe zwischen den Verzweigungsstellen.

2.1.2 Reaktionen von Oligosilanen unter dem Einfluß von Übergangs- metallkomplexen

Unter dem Einfluß von Übergangsmetallkomplexen unterliegen Oligosilane vielfältigen Reaktionen ^[56,57,58,59,60,61,62], wobei Silyl(silylen)-Übergangsmetallkomplexe ($\text{L}_n\text{M}(=\text{SiR}_2)\text{SiR}_3$) als Schlüssel-Intermediate angenommen werden. So schlagen Tamao et al. ^[63] für die von ihnen untersuchte Skelettumlagerung von deuterierten alkoxy-substituierten Oligosilanen mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ einen Silylen-Mechanismus vor (Gl. 2.1.2.1.). Dabei unterliegt die Si-Si-Bindung mit den meisten Alkoxy-Substituenten einer oxidativen Addition an einen Pd^0 -Komplex unter Bildung eines Bis(silyl)- $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexes (**A**), bei dem in einem zweiten Schritt eine α -Eliminierung eintritt, wobei sich ein $(\text{Alkoxy-silyl})_2$ -(silylen)- $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex (**B**) bildet, der durch intramolekulare Koordination der Alkoxy-Substituenten der benachbarten Silyl-Gruppen stabilisiert sein könnte. Die verbrückende Alkoxy-Gruppe wandert zur Silylen-Gruppierung, und es wird ein neuer Silylen-Komplex (**C**) erhalten. Die darauf

^[56] Z. Zhang, R. Sanchez, K. H. Panell, *Organometallics* 14 (1995) 2605.

^[57] H. K. Sharma, K. H. Panell, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1351.

^[58] K. Ueno, N. Hamashima, M. Shimoi, H. Ogino, *Organometallics* 10 (1991) 959.

^[59] K. Ueno, S. Ito, K. Endo, H. Tobita, S. Inomata, H. Ogino, *Organometallics* 13 (1994) 3309.

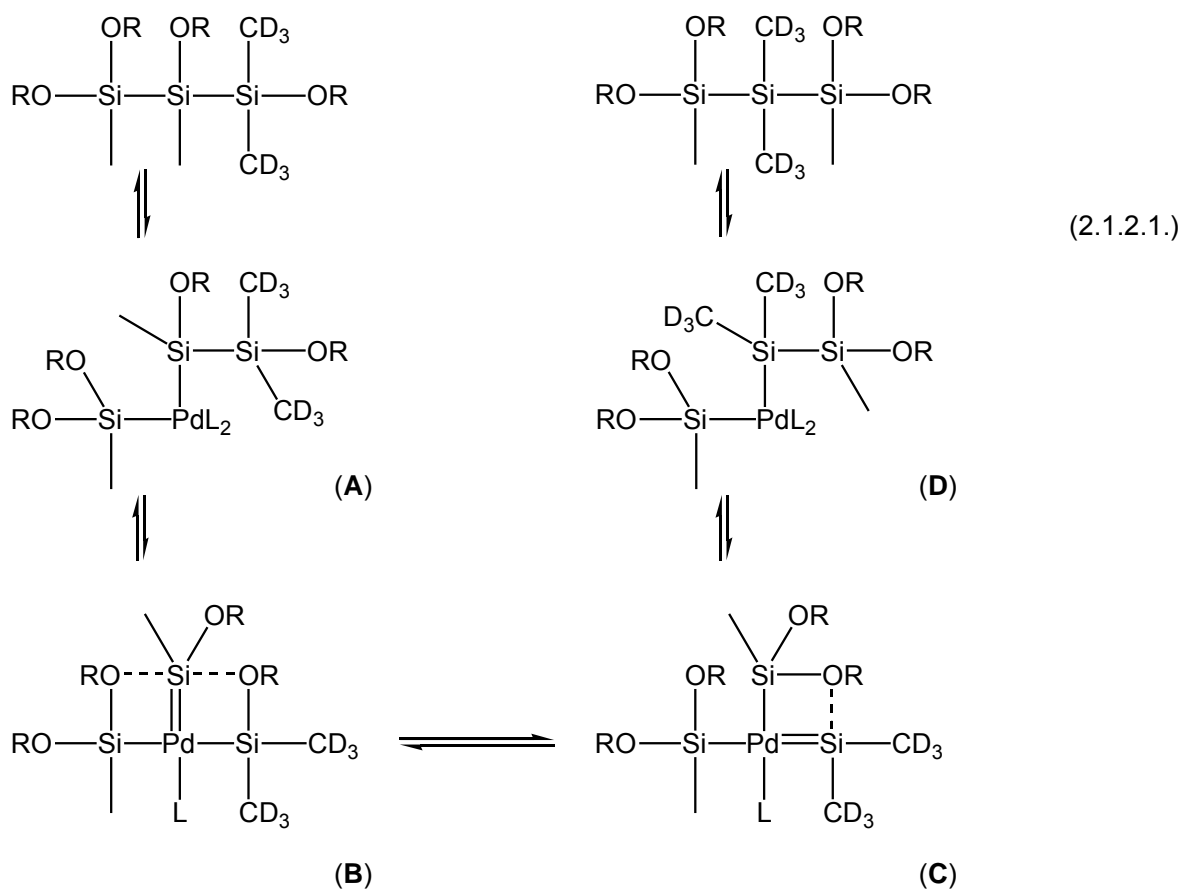
^[60] A. Haynes, M. W. George, M. T. Haward, M. Poliakoff, J. J. Turner, N. M. Boag, M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2011.

^[61] S. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* 19 (2000) 1225.

^[62] Y. Zhang, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Organometallics* 22 (2003) 2517.

^[63] K. Tamao, G.-R. Sun, A. Kawachi, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8043.

folgende Silylen-Insertion in die Pd-Si- σ -Bindung und eine anschließende reduktive Eliminierung ergeben das beobachtete Umlagerungsprodukt.



Silyl(silylen)-Übergangsmetallkomplexe lassen sich auch photochemisch synthetisieren, wobei diese durch Basen stabilisiert werden können ^[64].

2.1.2.1 Katalytische Dehydrokupplung von Silanen und Oligosilanen

Seit der Entdeckung der dehydrierenden Polymerisation von Monosilanen katalysiert durch Metallocene der IV. Nebengruppe von Harrod und Mitarbeitern ^[65] wurden zahlreiche weitere Katalysatoren ^[66,67,68,69,70,71,72,73] gefunden. Der von Harrod et al.

^[64] K. Ueno, M. Sakai, H. Ogino, *Organometallics* 17 (1998) 2138.

^[65] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) C11.

^[66] T. J. Marks, C. M. Forsyth, S. P. Nolan, *Organometallics* 10 (1990) 2543.

^[67] T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Nakajima, M. Tanaka, *Chem. Lett.* (1991) 913.

^[68] J. F. Harrod, C. T. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* 8 (1989) 1732.

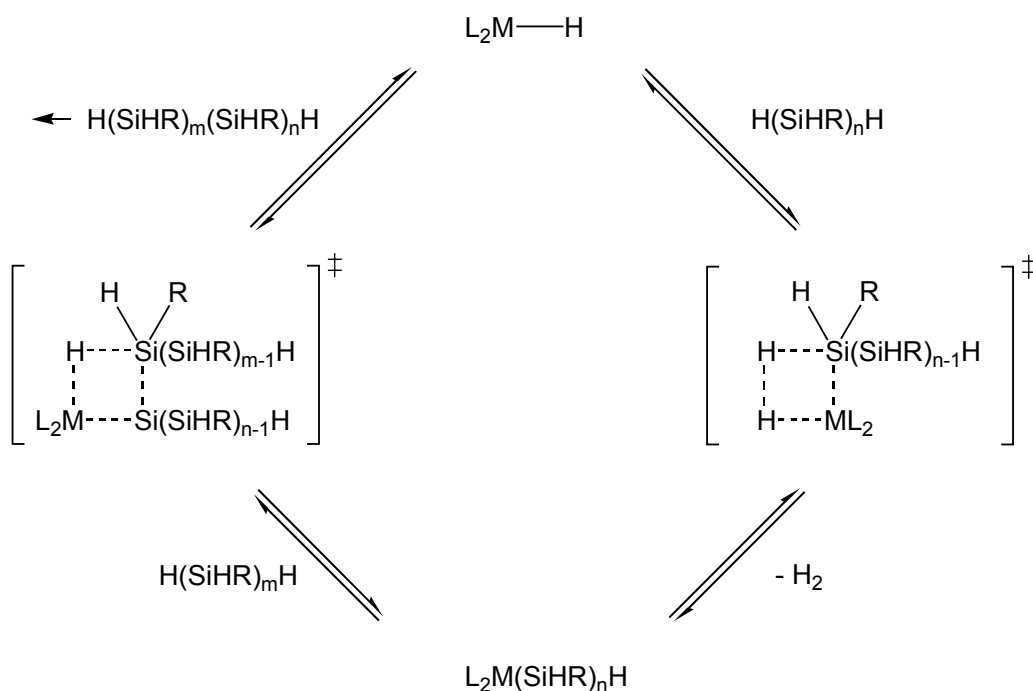
^[69] F. Lunzer, C. Marschner, B. Winkler, N. Peulecke, W. Baumann, U. Rosenthal, *Monatsh. Chem.* 130 (1999) 215.

^[70] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 61.

^[71] B. J. Grimmond, N. P. Rath, J. Y. Corey, *Organometallics* 19 (2000) 2975.

vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ^[74,75] führt über eine α -Eliminierung eines Übergangsmetallsilylkomplexes zu einem Übergangsmetallsilylenkomplex. Der Silylenrest insertiert nun wiederholt in den $\text{Cp}_2\text{M}=\text{SiHR}$ -Komplex, wodurch es zum Oligosilanaufbau kommt.

Von Tilley et al. wurde ein Polykondensationsmechanismus, der als „ σ -bond metathesis mechanism“ bezeichnet wird ^[76,77,78,79], vorgeschlagen (Schema 2). Dieser bezieht nicht nur M-H-, M-Si-, Si-H-, sondern auch Si-Si-Bindungen ein, wodurch der Polymerisationvorgang reversibel wird. Hinweise auf Reversibilität wurden bei der Polykondensation von Monosilanen gefunden. Die Dehydrokupplung von $\text{PhH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Ph}$, dem ersten Kopplungsprodukt der Polykondensation von PhSiH_3 , mit $\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2$, ergab signifikante Mengen an PhSiH_3 . Diese Si-Si-Bindungsspaltung wird als Hemmnis für einen höheren Polymerisationsgrad angesehen.



Schema 2: „ σ -bond methathesis mechanism“ nach T. D. Tilley ^[76,77]

^[72] V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin, J. F. Harrod, *Organometallics* 18 (1999) 2249.

^[73] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* 19 (2000) 583.

^[74] J. F. Harrod, *ACS Symp. Ser.* 360 (1988) 89.

^[75] J. F. Harrod, *NATO ASI Ser., Ser. E* 141 (1988) 103.

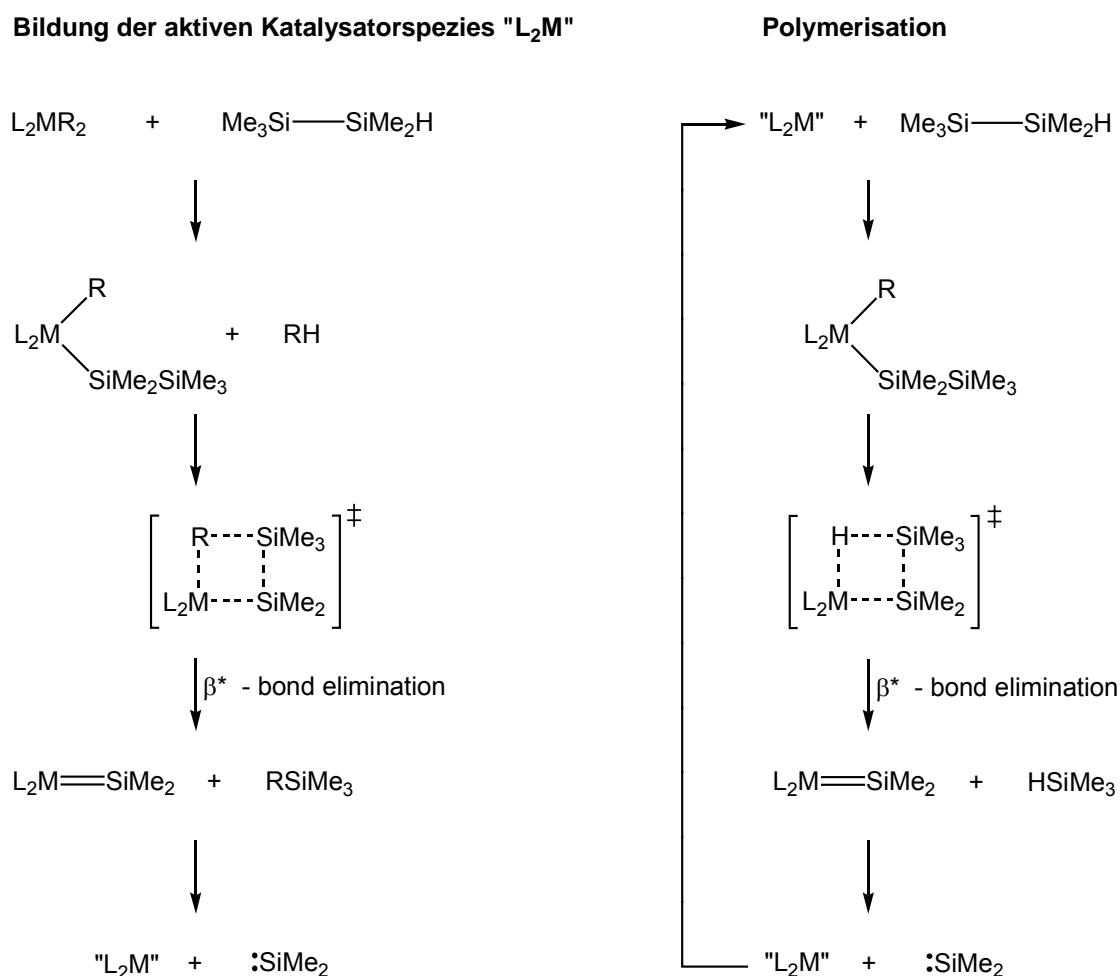
^[76] T. D. Tilley, H. G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3757.

^[77] T. D. Tilley, H. G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8043.

^[78] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9462.

^[79] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Organometallics* 22 (2003) 3577.

Hengge und Mitarbeiter beobachteten bei der dehydrierenden Polykondensation von Disilanen, daß diese auch verzweigte und vernetzte Polysilane zugänglich macht [80,81]. Sowohl der α -Wasserstoff-Eliminierungsmechanismus nach Harrod als auch der „ σ -bond“-Metathesemechanismus nach Tilley sind formal nicht auf Disilane übertragbar. Die von Hengge et al. vorgeschlagene „ β^* -bond elimination“ (Schema 3) postuliert die intermediäre Bildung von Silylenen [82]:



Schema 3: „ β^* -bond elimination“ nach Hengge [82]

Hierbei wird die Bindung zwischen α - und β -Si-Atomen über einen 4-Zentren-Übergangszustand gespalten. Neben der Bildung eines instabilen Übergangsmetall-Silylenkomplexes ($\text{L}_2\text{M}=\text{SiMe}_2$) wird der gesamte entsprechende Molekülrest eliminiert. Der Silylenkomplex kann in das entsprechende Metallocen und ein freies

[80] E. Hengge, M. Weinberger, C. Jammegg, J. Organomet. Chem. 410 (1991) C7.

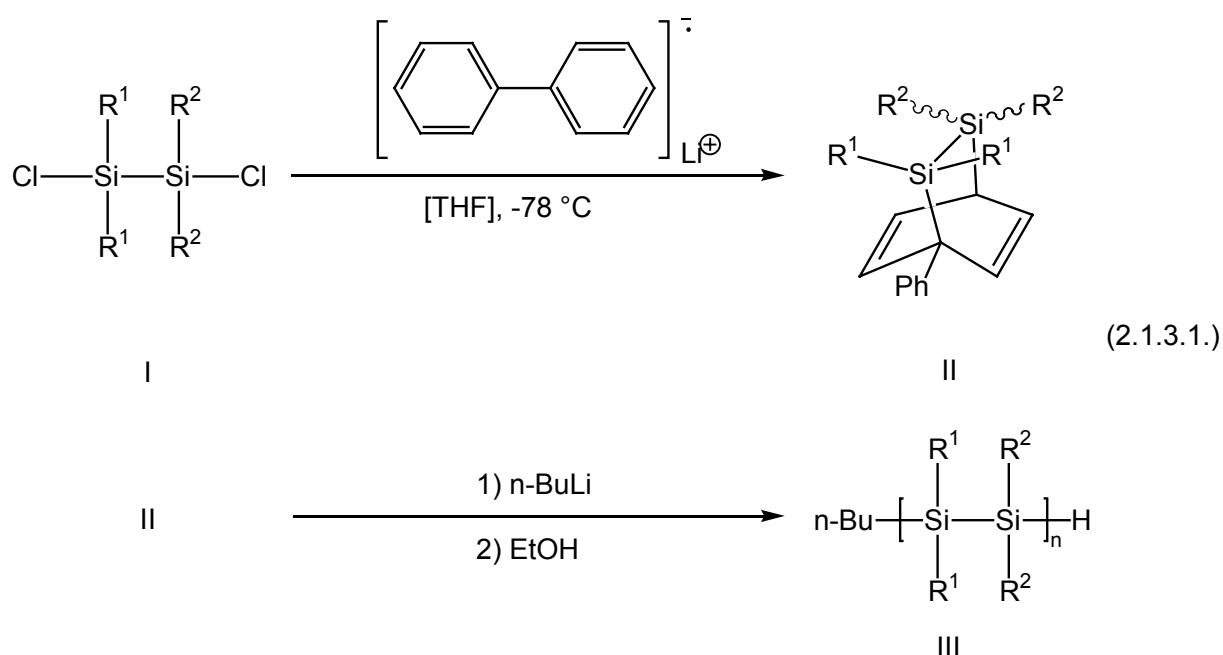
[81] E. Hengge, M. Weinberger, J. Organomet. Chem. 433 (1992) 21.

[82] E. Hengge, M. Weinberger, J. Organomet. Chem. 443 (1993) 167.

Silylen zerfallen. Via Insertion in eine Si-Si- oder Si-H-Bindung sollen dann lineare oder verzweigte Oligosilane aufgebaut werden.

2.1.3 Ringöffnungspolymerisation (ROP)

Mittels ROP gelingt, im Gegensatz zur Methode der WURTZ-Kupplung, der Aufbau definierter Polysilane ^[83] oder Polycarbosilane ^[84], d.h. solcher Moleküle mit einheitlicher Struktur und enger Molmassenverteilung. Eine synthetisch sehr interessante Variante ist die in Gl. 2.1.3.1. gezeigte Darstellung hochmolekularer Polysilane über maskierte Disilane von Sakurai et al. ^[85,86,87].



Das Monomer II unterliegt einer raschen Polymerisation mit Alkyl- und Silylmetallinitiatoren. Der Abbruch der ionischen Polymerisation erfolgt mit Ethanol.

Durch ROP lassen sich auch über reduktive Kupplung dargestellte Cyclosilane in Oligo- bzw. Polymere überführen ^[83]. So isolierten Lange et al. ^[88] durch Umsetzung von mittels WURTZ-Kupplung dargestelltem 1,2,3,4-Tetracyclopentyl- bzw. -hexyl-1,2,3,4-tetraphenylcyclotetrasilan mit Brom die entsprechenden 1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetracycloalkyl-1,2,3,4-tetraphenyltetrasilane, Gl. 2.1.3.2.

^[83] M. Cypryk, Y. Gupta, K. Matyjaszewski, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1046.

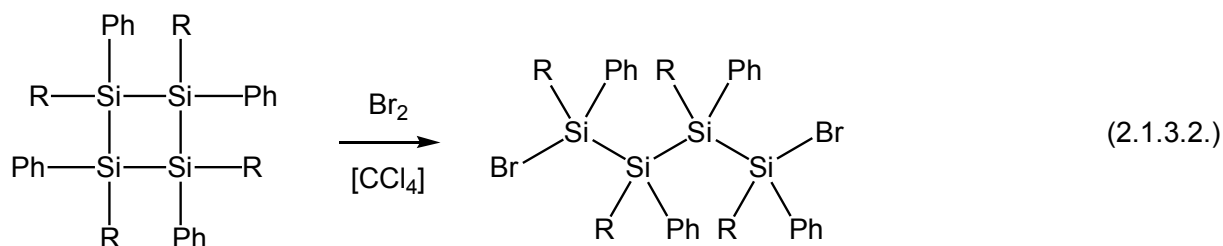
^[84] K. Matsumoto, H. Matsuoka, Macromolecules 36 (2003) 1474.

^[85] K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7641.

^[86] K. Sakamoto, M. Yoshida, H. Sakurai, Macromolecules 23 (1990) 4494.

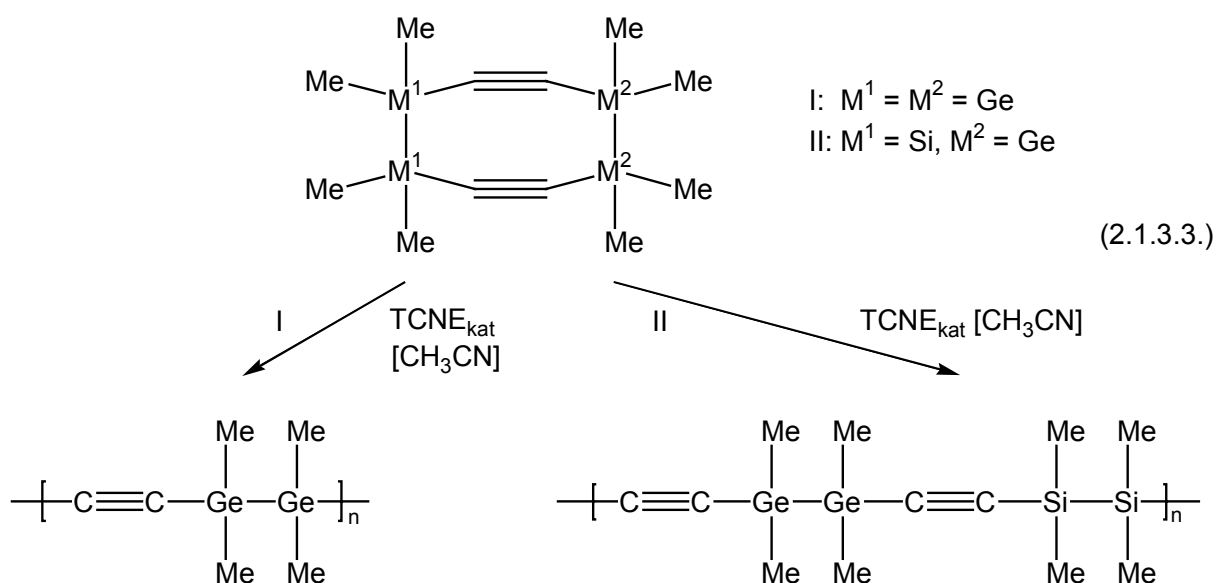
^[87] T. Sanji, K. Kawabata, H. Sakurai, J. Organomet. Chem. 611 (2000) 32.

^[88] H. Lange, U. Herzog, G. Rheinwald, H. Lang, G. Roewer, Main Group Met. Chem. 25 (2002) 155.



R = cyclo-Pentyl, cyclo-Hexyl

Auch ethinylsubstituierte Polysilane, die hochinteressante SiC-Keramikprecursoren darstellen ^[89,90], lassen sich auf diesem Weg herstellen ^[91]. Eine Variation der ROP gelang M. Kako und Y. Nakadaira ^[92] mit einer Charge-Transfer-(CT)-induzierten Polymerisation der Germanium-Analoga des 3,4,7,8-Tetra-silacycloocta-1,5-diin durch Zusatz katalytisch aktiver Mengen von Tetracyanoethylen (TCNE):



Die cyclischen Verbindungen 1,1,2,2,5,5,6,6-Octamethyl-1,2,5,6-tetragermacycloocta-3,7-diin und 1,1,2,2,5,5,6,6-Octamethyl-1,2-disila-5,6-digermacycloocta-3,7-diin unterliegen in einem polaren Lösungsmittel einer CT-induzierten ROP, wobei die in Gl. 2.1.3.3. gezeigten Polymere quantitativ erhalten wurden.

^[89] T. J. Barton, S. Ijadi-Maghsoodi, *Macromolecules* 23 (1990) 4485.

^[90] T. J. Barton, S. Ijadi-Maghsoodi, *Macromolecules* 24 (1991) 1257.

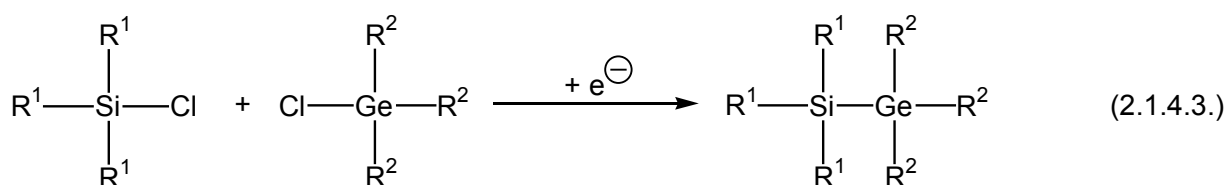
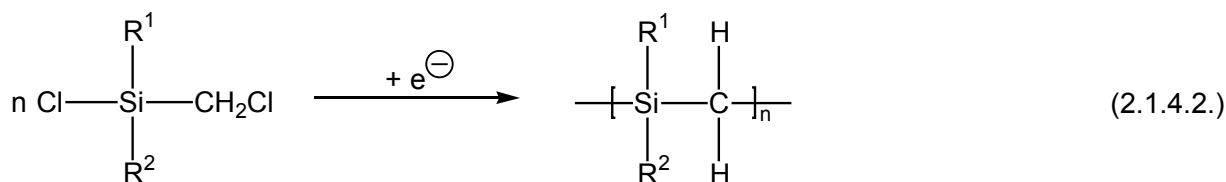
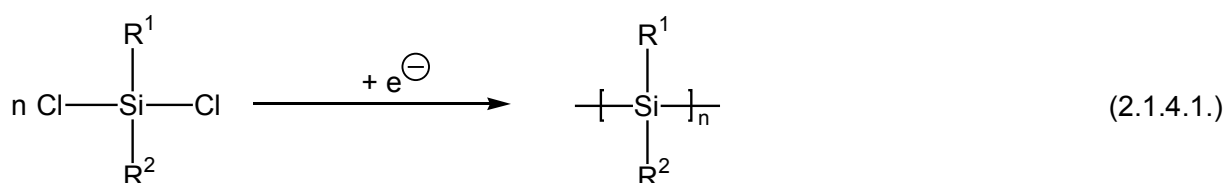
^[91] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, T. Hatano, A. Kunai, *Organometallics* 8 (1989) 2741.

^[92] M. Kako, Y. Nakadaira, *Coord. Chem. Rev.* 176 (1998) 87.

2.1.4 Elektrochemische Reduktion von Dichloroalkarylsilanen

Hengge et al. gelang es 1976 mittels reduktiver Kupplung von Dichlorosilanen mit einer Hg-Elektrode Disilane zu synthetisieren ^[93], jedoch hat sich die von Hengge eingeführte Methode zur Darstellung von Polysilanen als nicht effektiv erwiesen bzw. blieb auf bestimmte Substanzgruppen beschränkt ^[94,95]. Unter anderen Reaktionsbedingungen konnten jedoch später auch auf diesem Weg sowohl Polysilane ^[96] und Polygermane dargestellt, als auch Si-Ge-Bindungen geknüpft werden ^[97].

Die kathodische Knüpfung von Si-Si- (Gl. 2.1.4.1.), Si-C- (Gl. 2.1.4.2.) ^[98,99] und Si-Ge-Bindungen (Gl. 2.1.4.3.) gelingt durch die Elektrolyse von Halogenorgano-silanen in organischen aprotischen Lösungsmitteln, wie THF, DME oder 1,4-Dioxan unter Zusatz eines Elektrolyten. Das anodisch entwickelte Chlor wird entweder vom Lösungsmittel oder der Metallopfieranode (z.B. Hg, Pb oder Mg) gebunden:



^[93] E. Hengge, G. Litscher, Angew. Chem. 12 (1976) 414.

^[94] E. Hengge, G. Litscher, Monatsh. Chem. 109 (1978) 1217.

^[95] E. Hengge, H. Firgo, J. Organomet. Chem. 212 (1981) 155.

^[96] A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, Organometallics 10 (1991) 893.

^[97] S. Kashimura, M. Ishifune, N. Yamashita, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshiwara, Y. Kataoka, R. Nishida, S.-i. Kawasaki, H. Murase, T. Shono, J. Org. Chem. 64 (1999) 6615.

^[98] T. Kammel, B. Pachaly, C. Grogger, B. Loidl, H. Stüger (Consortium für elektrochemische Chemie (GmbH), DE 10223939.8 (2002).

^[99] B. Loidl, H. Stüger, C. Grogger, B. Pachaly, R. Weidner, T. Kammel, A. Bauer, 2nd European Organosilicon Days, München, 11. – 12. Sept. 2003, Vortrag C4, Poster P32.

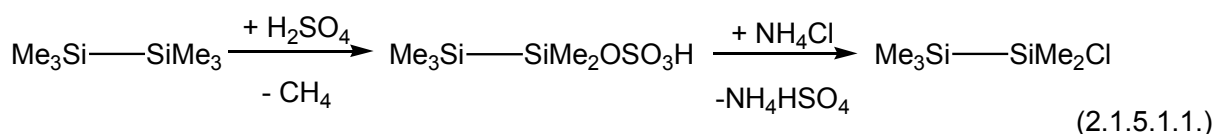
2.1.5 Funktionalisierung von Oligosilanen durch Chlorosubstitution

Um an den mittels Kupplungsreaktion erhaltenen alkyl- bzw. arylsubstituierten Oligosilanen Folgereaktionen durchführen zu können, müssen die Alkyl- bzw. Arylgruppen anschließend partiell gegen reaktivere, wie Chlor ausgetauscht werden. Dies ist auf verschiedenen Wegen möglich:

- Direkte Substitution der Alkyl- oder Arylgruppen am Silicium gegen Cl
- Chlorierung unter Spaltung der Si-Si-Bindung
- Substitution von Si-H-Gruppierungen gegen Cl

2.1.5.1 Substitution der Alkyl- oder Arylgruppen am Silicium gegen Cl

Permethylierte Silane reagieren mit äquimolaren Mengen H_2SO_4 und NH_4Cl leicht zu den entsprechenden Chlorosilanen ^[100,101], Gl. 2.1.5.1.1.:



Ein gravierender Nachteil dieser Reaktion liegt jedoch in der teilweisen Oxidation von Si-Si-Bindungen zu Siloxaneinheiten Si-O-Si.

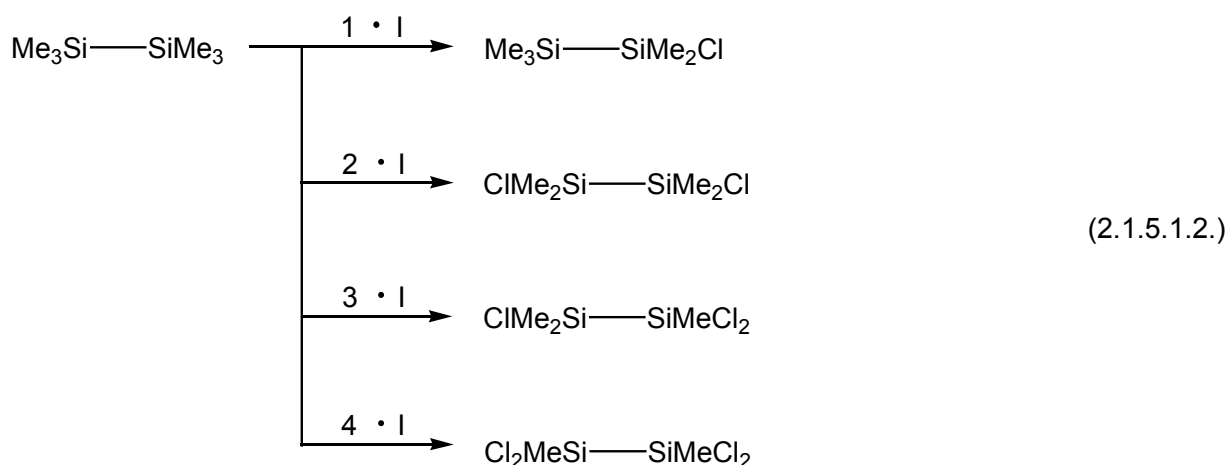
Die Umsetzung von methylierten Oligosilanen mit äquimolaren Mengen Acetylchlorid/ AlCl_3 ermöglicht auch einen Austausch der Methylgruppen am Silicium gegen Chlorosubstituenten ^[102,103]. Mit dieser Methode lässt sich Hexamethyldisilan bis zum 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan chlorieren, allerdings nicht weiter unter Entstehung von SiCl_3 -Gruppierungen, Gl. 2.1.5.1.2.

^[100] H. Gilman, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5077.

^[101] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J.-I. Nakajima, K. Shiina, J. Org. Chem. 21 (1956) 1264.

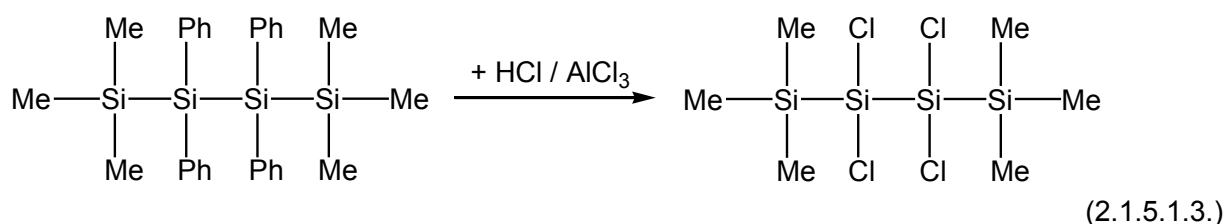
^[102] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, Tetrahedron Lett. 45 (1966) 5493.

^[103] R. Lehnert, M. Höppner, H. Kelling, Z. Anorg. Allg. Chem. 591 (1990) 209.



I: + CH_3COCl / AlCl_3 , - $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{AlCl}_3$

Acetylchlorid kann auch durch andere Säurechloride ^[104], HCl ^[102,105,106] oder Me_3SiCl ^[107] ersetzt werden, wobei in den letzten beiden Fällen je nach Reaktionsbedingungen katalytisch aktive Mengen an AlCl_3 zugesetzt werden müssen. Im Falle der Chlorierung höherer Oligosilane werden zuerst die endständigen SiMe_3 -Gruppen substituiert. Durch die Einführung von Phenylgruppen lässt sich die Chlorierung regioselektiv steuern, da diese im Vergleich zu Methylsubstituenten die bessere Abgangsgruppe darstellen. Somit kann in Oligosilanen z.B. auch eine mittelständige Chlorosubstitution bevorzugt vorgenommen werden ^[108,109,110], Gl. 2.1.5.1.3.



^[104] E. Hengge, P. Jenkner, Z. Anorg. Allg. Chem. 604 (1991) 69.

^[105] K. Hassler, U. Katzenbeisser, B. Reiter, J. Organomet. Chem. 479 (1994) 193.

^[106] K. Hassler, W. Köll, J. Organomet. Chem. 538 (1997) 145.

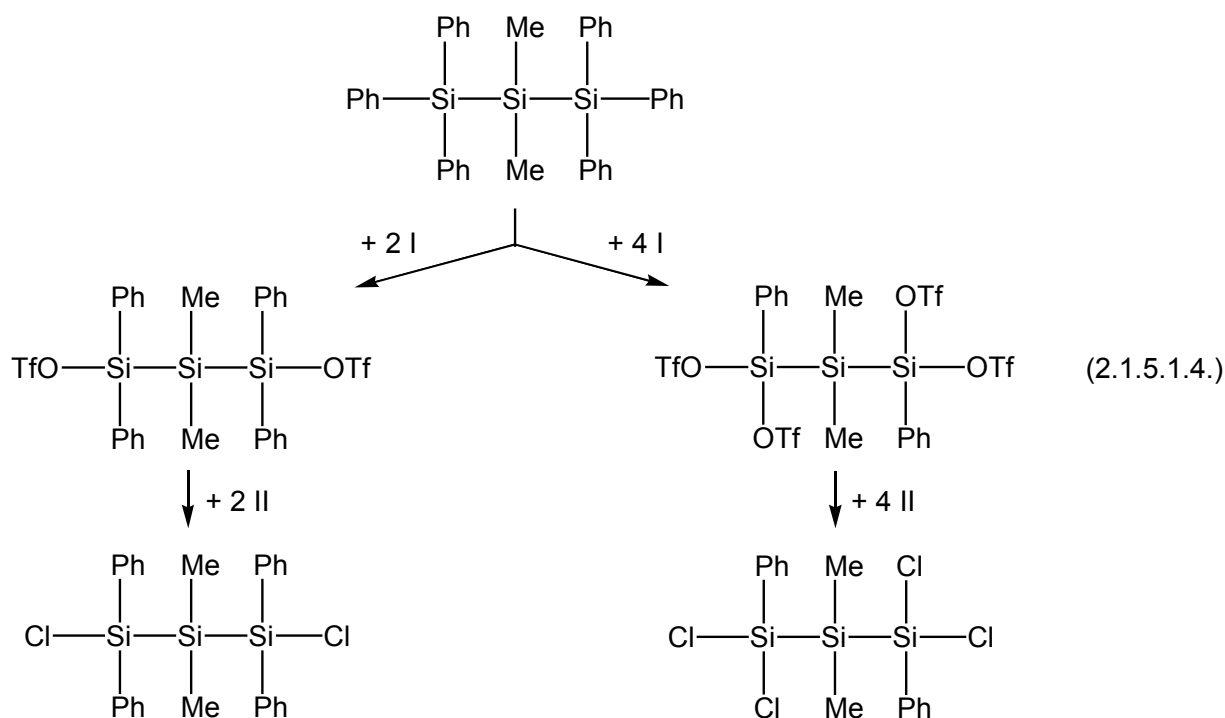
^[107] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, J. Organomet. Chem. 23 (1970) 63.

^[108] E. Hengge, D. Kovar, J. Organomet. Chem. 125 (1977) C29.

^[109] K. Schenzel, K. Hassler, J. Mol. Struct. 349 (1995) 161.

^[110] U. Baumeister, K. Schenzel, R. Zink, K. Hassler, J. Organomet. Chem. 543 (1997) 117.

Eine partielle Chlorierung lässt sich über die Trifluormethansulfonsäurederivate als Zwischenstufen realisieren, da diese in einem zweiten Schritt mittels LiCl leicht in die entsprechenden chlorierten Silane überführbar sind ^[111,112], Gl. 2.1.5.1.4.



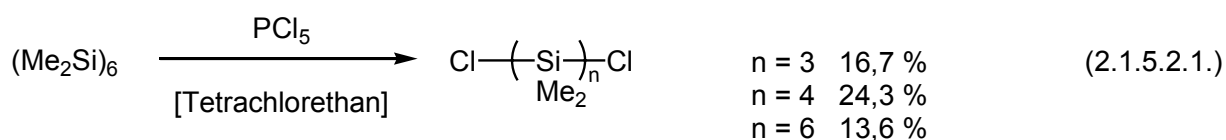
TfO = OSO₂CF₃

I: + TfOH, - C₆H₆

II: + LiCl, - LiOTf

2.1.5.2 Chlorierung unter Spaltung der Si-Si-Bindung

α,ω -Dichloropermethyilsilane sind leicht durch die Spaltung cyclischer oder kettenförmiger permethylierter Oligosilane mit PCl₅ ^[113,104] oder elementarem Chlor ^[114] zugänglich:



^[111] W. Uhlig, Chem. Ber. 125 (1992) 47.

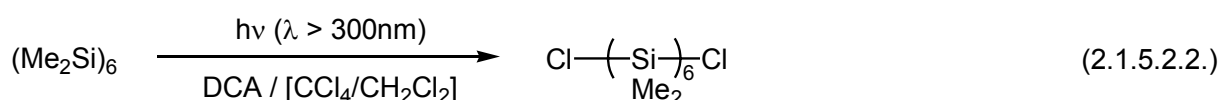
^[112] W. Uhlig, J. Prakt. Chem. 342 (2000) 132.

^[113] H. Gilman, S. Inoue, J. Org. Chem. 29 (1964) 3418.

^[114] P. K. Sen, D. Ballard, H. Gilman, J. Organomet. Chem. 15 (1968) 237.

Die Umsetzung von Dodecamethylcyclohexasilan mit PCl_5 in Tetrachlorethan ergab je nach Umsetzungsbedingungen unterschiedliche Anteile an gewünschtem 1,6-Dichlorododecamethylhexasilan und verschiedenen α,ω -dichlorosubstituierten Kettenabbauprodukten (siehe Gl. 2.1.5.2.1.)^[113]. Hengge und Jenker^[104] dagegen gelang durch Reaktion von Decamethylcyclopentasilan mit PCl_5 in CCl_4 die selektive Erzeugung von 1,5-Dichlorodecamethylpentasilan, wobei keinerlei Abbau der entstandenen Si_5 -Kette beobachtet wurde.

Eine weitere interessante Darstellungsmöglichkeit des 1,6-Dichlorododecamethylhexasilans zeigten Nakadaira et al.^[115]. Mittels UV-Anregung einer Reaktionsmischung aus Dodecamethylcyclohexasilan und 9,10-Dicyanoanthracen (DCA) in einem Lösungsmittelgemisch $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gelang eine photoinduzierte Si-Si-Bindungsspaltung unter Chlorierung des entstehenden Silanes. Dieses konnte neben entstandenem Hexachlorethan zu 60 – 80 % (Bestimmung anhand GLC, keine praktisch an isoliertem Produkt ermittelte Ausbeute) erhalten werden, Gl. 2.1.5.2.2.:



2.1.5.3 Substitution von Si-H-Gruppierungen gegen Cl

Wasserstoffsubstituierte Oligosilane lassen sich ebenfalls durch Umsetzung mit elementarem Cl_2 ^[116], PCl_5 ^[117], SnCl_4 ^[118], HgCl_2 ^[118], AgCl ^[119] oder BCl_3 ^[120] in die chlorierten Oligosilane überführen. Eine präparativ sehr einfache Methode zur Konvertierung der Si-H- in Si-Cl-Bindungen ist die in Gl. 2.1.5.3.1. dargestellte Umsetzung hydrierter Silane mit CCl_4 oder CHCl_3 ^[121,122,123].

^[115] Y. Nakadaira, N. Komatsu, H. Sakurai, Chem. Lett. (1985) 1781.

^[116] F. Feher, P. Plichta, R. Guillery, Inorg. Chem. 10 (1971) 606.

^[117] H. Gilman, R. L. Harrell, J. Organomet. Chem. 5 (1966) 199.

^[118] F. Feher, F. Ocklenburg, Z. Anorg. Allg. Chem. 515 (1984) 36.

^[119] A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, Inorg. Chem. 11 (1972) 246.

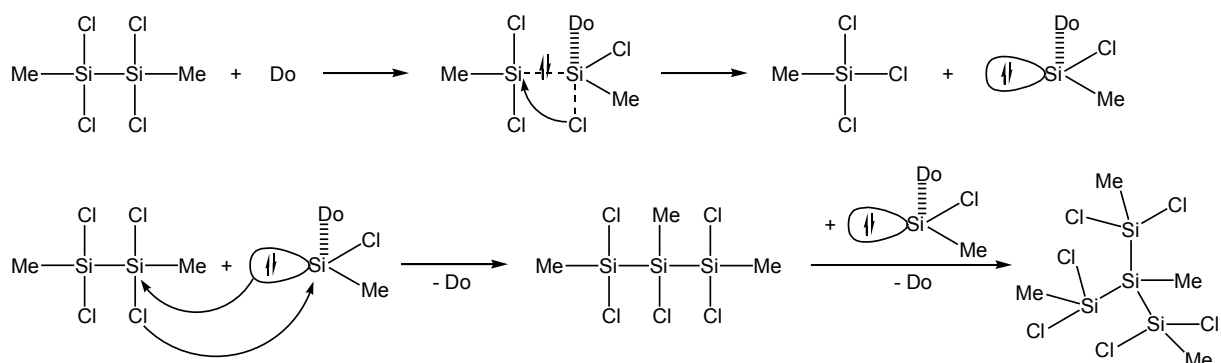
^[120] J. E. Drake, N. Goddard, J. Chem. Soc. A (1970) 2587.

^[121] G. Kollegger, K. Hassler, J. Organomet. Chem. 485 (1995) 233.

^[122] R. Imhof, D. Antic, D. E. David, J. Michl, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 4579.

^[123] J. P. Banovetz, Y.-L. Hsiao, R. M. Waymouth, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 2540.

entstehenden chloromethylsubstituierten Oligosilane (vom Trisilan bis zum Heptasilan) isoliert und charakterisiert werden. Anhand der daraus erhaltenen Ergebnisse wurde für die LEWIS-BASE-katalysierte Disproportionierung von Chloromethylidisilanen ein Silyleninsertionsmechanismus postuliert ^[12], Schema 4:



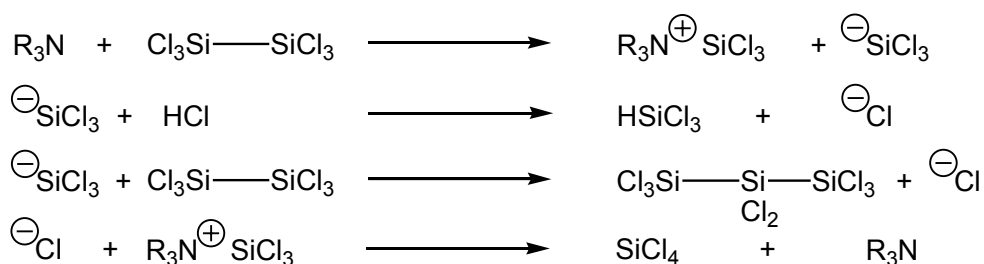
Schema 4: Vorgeschlagener Mechanismus zur LEWIS-BASE-katalysierten Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan ^[12]

Er geht davon aus, daß nach Koordination eines Donors an ein Siliciumatom des Disilans und der daraus resultierenden Fünffachkoordination dieses Si-Atoms die Si-Si-Bindung geschwächt wird. Anschließend erfolgt eine 1,2-Verschiebung eines Chloridsubstituenten des höherkoordinierten Si-Atoms, gefolgt von der Si-Si-Bindungsspaltung. Das dabei intermediär entstandene donorstabilisierte Chloromethylsilylen insertiert dann in die Si-Cl-Bindung eines weiteren Disilanmoleküls unter Bildung eines Trisilans und Freisetzung des Donators.

In früheren Arbeiten zur Disproportionierung von chlorierten Disilanen mit tertiären Aminen oder Ammoniumsalzen ^[10,126,135,136] zeigten sich Hinweise zu einer intermediären Silylenbildung. Der von Cooper und Gilbert, basierend auf dem erhaltenen Produktspektrum, postulierte Mechanismus (Schema 5) verläuft allerdings über intermediär gebildetes Chlorid- bzw. das Trichlorsilylanion, welches formal als chloridstabilisiertes Dichlorsilylen betrachtet werden kann ^[10]:

^[135] A. Kaczmarczyk, G. Urry, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 751.

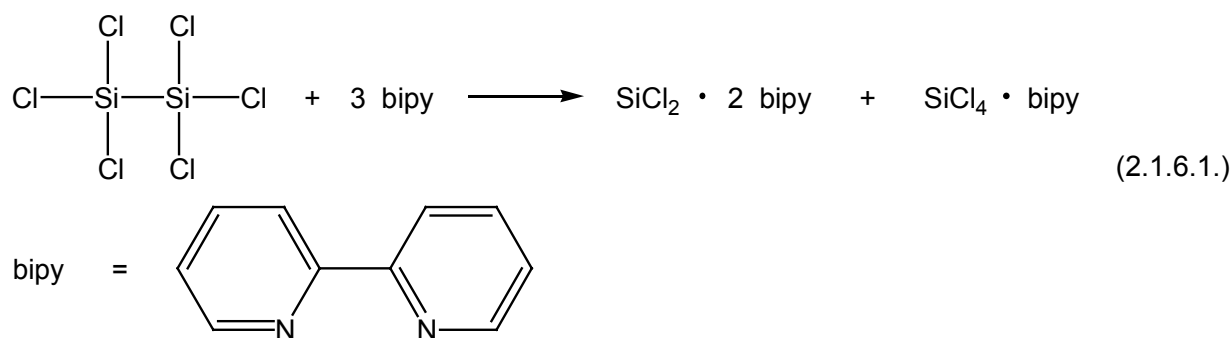
^[136] E. Wiberg, A. Neumaier, Angew. Chem. 74 (1962) 514.



Schema 5: Mechanismus-Vorschlag von Cooper et al. zur Umsetzung von Hexachlorodisilan mit tertiären Aminen ^[10]

Im ersten Schritt greift das Amin oder aus dem Hydrochlorid freigesetzter Ammoniak ein Siliciumatom unter Si-Si-Bindungsspaltung an, wobei das Trichlorosilyltrialkylammoniumion und ein Trichlorosilylanion gebildet werden. Das Anion reagiert mit HCl zu Trichlorosilan bzw. bei Nichtvorhandensein einer Protonenquelle mit einem weiteren Molekül $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ unter Chloridfreisetzung zum Octachlorotrisilan. Das freigesetzte Chloridion wiederum reagiert mit dem Trichlorosilyltrialkylammoniumion zu Tetrachlorosilan und dem eingesetzten Amin.

Weitere Hinweise für eine intermediäre Silylenbildung lieferten die Arbeiten des Arbeitskreises Kummer^[15,16,17]. Ihnen gelang erstmalig die Darstellung stabiler Aminkomplexe von Disilanen, die u.a. für die Untersuchung der Natur von Donor-Akzeptor-Komplexen des Siliciums und der Umlagerung von Di- bzw. Polysilanen von Bedeutung sind. Die Umsetzung von Hexachlorodisilan mit bipy in einem unpolaren Lösungsmittel ergab dabei ein gelblich-weißes stabiles 1:1-Addukt. In THF bei 25 °C tritt eine rasche Grünfärbung ein. Bei der Umsetzung von Disilan und bipy in einem Molverhältnis von 1:3 wurde $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{ bipy}$ isoliert, Gl. 2.1.6.1.



Dadurch war erstmalig ein direkter Nachweis für eine SiCl_2 -Zwischenstufe der LEWIS-BASE-katalysierten Disproportionierung gelungen. Eine Serie von mono-bipy- und -phen- Komplexen ließ sich durch Umsetzung verschiedener Perhalogendisilane [16,17], gemischter Halogenmethyldisilane [15,17,137], aber auch verschieden chlorosubstituierter Methyl- bzw. Perchlorosilylmethylsilane [138] mit bipy bzw. phen synthetisieren und mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA) charakterisieren. Abb. 2 zeigt das 1:1-Addukt von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan und bipy.

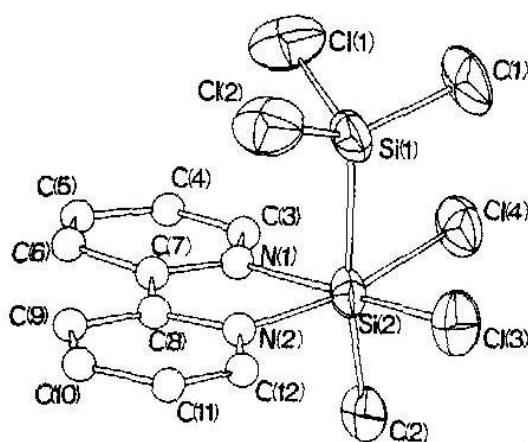


Abb. 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}$ (H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) [137]

Die Kristallstrukturdaten demonstrieren u.a. verlängerte Si-Si- [137] ($\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}$: 2.367(5) Å, in elementarem Silicium: 2.345 Å) bzw. Si-C-Bindungen [138] ($\text{Cl}_3\text{Si-CHCl}_2 \cdot \text{bipy}$: 1.983(5) Å, $\text{Cl}_3\text{Si-CHCl}_2$: 1.910 Å [139], $\text{Cl}_3\text{Si-CCl}_3 \cdot \text{bipy}$: 2.067(12) Å, $\text{Cl}_3\text{Si-CCl}_3$: 1.931 Å [140], $\text{Cl}_3\text{Si-CCl}_2\text{-SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$: 2.071(5) Å) am oktaedrisch koordinierten Siliciumatom. Ebenso wurde eine deutliche Verlängerung der Si-Cl-Bindungen am höherkoordinierten Siliciumatom beobachtet ($\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}$: 2.274(8) Å, 2.392(10) Å [137]; $\text{Cl}_3\text{Si-CHCl}_2 \cdot \text{bipy}$: 2.184(2) Å, 2.180(2) Å, 2.207(2) Å [138]; $\text{Cl}_3\text{Si-CCl}_3 \cdot \text{bipy}$: 2.165(3) Å, 2.184(4) Å [138]; $\text{Cl}_3\text{Si-CCl}_2\text{-SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$: 2.155(2) Å, 2.172(2) Å, 2.237(2) Å [138]). Für die Lösungen der Komplexe in Donorlösungsmitteln aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan und Hexachlorodisilan ist bekannt, daß sie sich leicht unter Verfärbung zersetzen [15,16,17].

[137] G. Sawitzki, H. G. v. Schnering, Chem. Ber. 109 (1976) 3728.

[138] D. Kummer, S. C. Chaudhry, T. Debaerdemaeker, U. Thewalt, Chem. Ber. 123 (1990) 945.

[139] E. Vajda, T. Szekely, I. Hargittai, A. K. Maltsev, E. G. Baskir, O. Nefedov, J. Mol. Struct. 73 (1981)

[140] Y. Morino, E. Hirota, J. Chem. Phys. 28 (1958) 185.

Von Schulze ^[11,131] wurde der oben skizzierte Mechanismus-Vorschlag, der von der Schlüsselstellung eines intermediär gebildeten donorstabilisierten Silylens ausgeht, näher geprüft. Dazu wurden sowohl stickstoffhaltige Basen als auch metallorganische Verbindungen auf deren Katalysatorqualität getestet. Frühere Annahmen ^[134,141], die katalytische Aktivität der LEWIS-BASE erhöhe sich generell mit der Abnahme von deren erstem Ionisationspotential, konnten nicht bestätigt werden. Diese Untersuchungen belegen außerdem, daß die verwendete Stickstoffbase über ein sterisch gut zugängliches Elektronenpaar am Donoratom verfügen muß. Die katalytische Aktivität der Base sinkt, falls das freie Elektronenpaar an einem heteroaromatischen Elektronensystem beteiligt ist. Die Ergebnisse der Disproportionierungsversuche mit metallorganischen Verbindungen unterstützen diese Schlußfolgerungen. Katalytische Aktivität wurde nur bei den Metallocen-Verbindungen beobachtet, in denen die Cp-Liganden eine Dialkylaminogruppe tragen.

Bedingt durch die hohe Reaktivität der donorstabilisierten Silylene ist deren direkter Nachweis, z.B. durch spektroskopische Methoden, schwierig. Dadurch wird auch die Diskussion des Einflusses von LEWIS-BASEN auf den Reaktionsmechanismus der Disproportionierung von Halogendisilanen erschwert. Durch diese Lücke motiviert, wurden theoretische Betrachtungen durch Hildebrandt und Engels ^[142] an dem in Gl. 2.1.6.2. dargestellten Modellsystem durchgeführt:



Do = OPH₃, NH₃, PH₃

Aufgrund des benötigten Rechenaufwands wurden als potentielle Donormoleküle nur einfache Basen ausgewählt, welche aber die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des experimentellen Systems berücksichtigen. Der Reaktionsverlauf ist mit und ohne Einfluß von LEWIS-BASEN berechnet worden, wobei Unterschiede zwischen den Mechanismen anhand der Barrierehöhen und der elektronischen und geometrischen Strukturen der Übergangskomplexe und der Produkte diskutiert wurden.

Die DFT-Berechnungen zeigten, daß in diesem System nicht nur der sich während der Disproportionierung verändernde Si-Si-Bindungsabstand, sondern auch der Weg für die 1,2-Chlorverschiebung als veränderliche Reaktionskoordinate

^[141] Th. Lange, N. Schulze, G. Roewer, R. Richter, *Organosilicon Chemistry III – From Molecules to Materials* (Ed.: N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim (1998) 291.

^[142] H. Hildebrandt, B. Engels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 400.

betrachtet werden muß. Bezogen auf die Veränderungen der Potentialenergiefläche (PES - potential energy surface) läßt sich die betrachtete Reaktion in zwei Phasen aufteilen. In der ersten findet vornehmlich die 1,2-Verschiebung des Chloratoms statt, wobei der Si-Si-Bindungsabstand nahezu unverändert bleibt, die zweite wird durch die Verlängerung der Si-Si-Bindung im Disilan bestimmt. Sie führt zur Bildung des donorstabilisierten Silylens und entsprechenden Monosilans. Die Verlängerung der Si-Si-Bindung bewirkt dabei eine stärkere Destabilisierung des gesamten Systems. Bei Vergleich der Reaktionsverläufe (Tab. 1, Abb. 3) wird deutlich, daß die Energiebarriere der Disproportionierung mit Donor gegenüber einer Umsetzung ohne Donor niedriger liegt, wodurch die Si-Si-Bindungsspaltung erleichtert wird.

Tabelle 1: Energien [B3LYP/6-31G(d,p)] der Übergangszustände und Produkte der Disproportionierungsreaktion von $\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ [kJ / mol]

	ohne Donor	OPH_3	NH_3	PH_3
Barriere der Disproportionierung ^a	227	123	105	182
Reaktionsenergie der Disproportionierung ^a	172	88	74	138
Barriere der Insertion ^b	52	44	37	48

^a Energien, bezogen auf die Edukte, ^b Energien, bezogen auf die Produkte der Disproportionierung

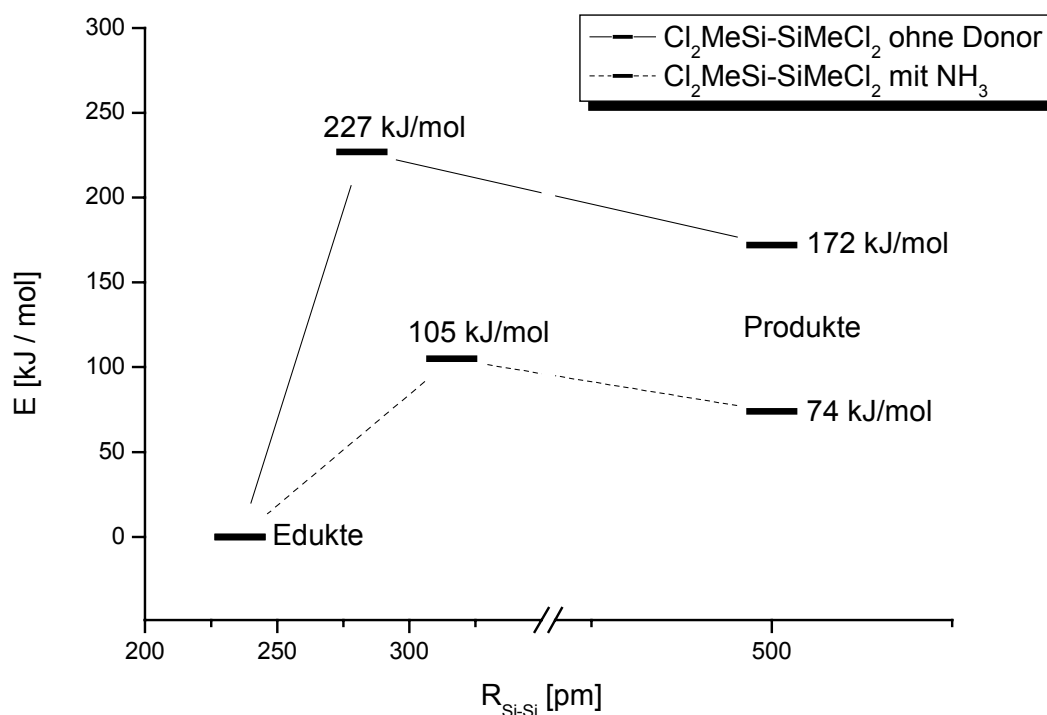


Abb. 3: Reaktionsprofil der Disproportionierung von $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$ mit NH_3 und ohne Donor [B3LYP/6-31G(d,p)]

Auch die Barrierehöhe der Umkehrreaktion (Silyleninsertion) wird durch die Beteiligung einer LEWIS-BASE verringert. Dies kann durch die Verstärkung des nucleophilen Charakters des donorstabilisierten Silylens zustande kommen.

Neben der Aktivierungsenergie der Disproportionierungsreaktion wird auch die Geometrie des Übergangszustandes stark durch die Gegenwart eines Donormoleküls beeinflusst.

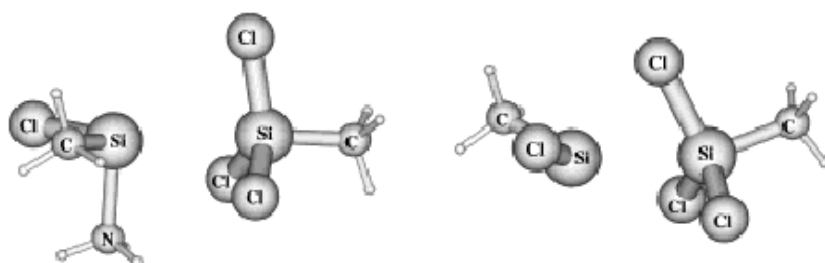


Abb. 4: Geometrien des Übergangszustandes mit (links) und ohne (rechts) LEWIS-BASE (NH_3)

Ohne einen externen Donor entsteht ein Übergangszustand, in dem eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar eines Chloratoms und dem leeren p-Orbital des vorgebildeten Silylens besteht. Dies spiegelt den electrophilen Charakter des vorgeformten Silylens wider. Bei Anwesenheit einer LEWIS-BASE dagegen verschwindet die Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und dem Silylenfragment fast vollständig (Abb. 4). Dies zeigt sich auch in den verschiedenen Si-Cl-Bindungslängen zwischen dem Siliciumatom des Silylenfragments und dem betrachteten Chloratom bei Vergleich von Disproportionierung mit (r_{SiCl} : 3.49 Å mit OPH_3 , 3.56 Å mit NH_3 , 3.35 Å mit PH_3) und ohne Donor (r_{SiCl} : 2.66 Å). Der Grund für dieses Verhalten ist in der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der LEWIS-BASE mit dem leeren p-Orbital des Silylens zu suchen. Diese Koordination schwächt die Electrophilie des Silylens und verringert so dessen Wechselwirkung über sein leeres p-Orbital mit dem Chloratom, Abb. 5.

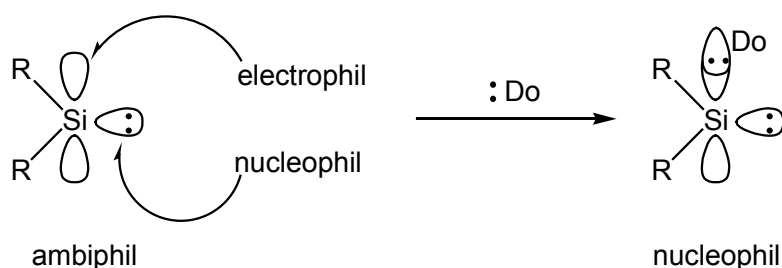


Abb. 5: HOMO-LUMO-Situation von freien und donorstabilisierten Silylenen

Die Hypothese über die intermediäre Bildung eines Donor-Disilan-Komplexes, in dem aufgrund der Schwächung der Si-Cl-Bindung eine 1,2-Verschiebung des Chloratoms auftritt ^[134], wird durch diese Berechnungen jedoch nicht gestützt.

2.2 *R₂N-substituierte Silane*

Die Aminofunktionalisierung von Silanen ist in vielseitiger Hinsicht interessant. So stellt die Aminogruppe bezüglich ihres Einsatzes als Schutzgruppe eine preiswerte Alternative zum Trifluoromethansulfonat dar ^[143]. Durch den Austausch der elektronenziehenden Chlorosubstituenten entlang der Si-Kette gegen Aminogruppierungen sind Einflüsse auf die physikalischen Eigenschaften der Oligosilane, wie z.B. die Lage der Absorptionsmaxima λ_{max} ^[144,145,146,149] und auch CT-Wechselwirkungen

^[143] W. Uhlig, C. Tretner, J. Organomet. Chem. 467 (1994) 31.

^[144] S. Seki, Y. Kunimi, K. Nishida, K. Aramaki, S. Tagawa, J. Organomet. Chem. 611 (2000) 64.

^[145] C. G. Pitt, M. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6792.

mit zugesetzten Akzeptoren zu erwarten ^[147]. Hinzu kommt das Anwendungspotential der Aminosilane als Precursoren zur Herstellung von Si_3N_4 .

Zur Synthese aminosubstituierter Silane sind zwei prinzipielle Darstellungsmethoden bekannt. Chlorosilane werden entweder mit Alkylaminen ^[148,149,150,151,152,153,154,155] unter HCl-Abspaltung oder aber mit den entsprechenden Lithium- ^[156,157,158] oder Magnesiumamiden ^[159] unter Salzeliminierung zu den gewünschten Aminosilanen umgesetzt. Im Regelfall wird bei der Umsetzung von Halogensilanen mit Aminen eine Hilfsbase oder die doppelte stöchiometrische Menge an verwendetem Amin zugesetzt, um den freiwerdenden Chlorwasserstoff als Ammoniumchlorid abzufangen und somit das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben.

2.2.1 Acyclische R_2N -substituierte Silane

Auf den beiden beschriebenen Wegen konnten bisher zahlreiche aminosubstituierte Monosilane erhalten werden. Kinetische Untersuchungen zur Aminierung von Chlorosilanen und zum Ligandenaustausch zwischen Aminosilanen und SiCl_4 durch Passarelli et al. ^[155] zeigten, daß sowohl die Aminierungsreaktion als auch der Ligandenaustausch der von ihnen untersuchten Systeme Reaktionen 1. Ordnung sind und nicht von der Konzentration der eingesetzten Amine abhängen. Die untersuchten Ligandenaustauschreaktionen führten zu verschiedenen gemischtsubstituierten Silanen, wobei ihre Zusammensetzung durch das stöchiometrische Verhältnis der Edukte bestimmt wird, Gl. 2.2.1.1.

^[146] C. G. Pitt, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 6613.

^[147] T. Kobayashi, K. Hatayama, S. Suzuki, M. Abe, H. Watanabe, M. Kijima, H. Shirakawa, Organometallics 17 (1998) 1646.

^[148] H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1421.

^[149] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Nakagawa, Y. Ito, J. Organomet. Chem. 473 (1994) 29.

^[150] M. Unno, M. Saito, H. Matsumoto, J. Organomet. Chem. 499 (1995) 221.

^[151] K. Trommer, G. Roewer, E. Brendler, J. Prakt. Chem. 339 (1997) 82.

^[152] K. Trommer, U. Herzog, U. Georgi, G. Roewer, J. Prakt. Chem. 340 (1998) 557.

^[153] K. Trommer, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (1998).

^[154] U. Böhme, B. Günther, B. Rittmeister, Inorg. Chem. Commun. 3 (2000) 428.

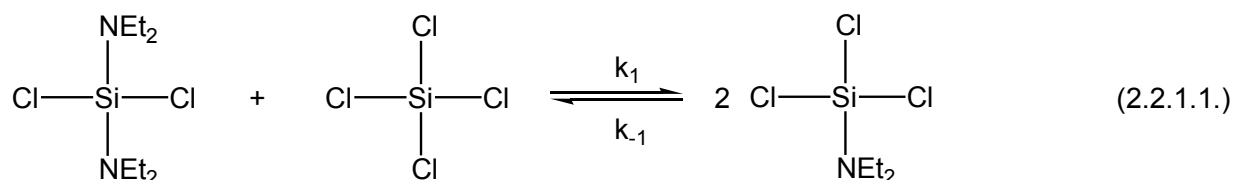
^[155] V. Passarelli, G. Carta, G. Rossetto, P. Zanella, Dalton Trans. (2003) 413.

^[156] H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, J. Organomet. Chem. 547 (1997) 227.

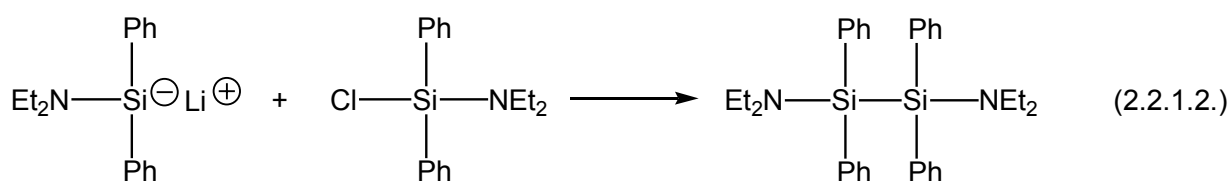
^[157] R. Murugavel, N. Palanisami, R. J. Butcher, J. Organomet. Chem. 675 (2003) 65.

^[158] W. Gollner, K. Renger, H. Stüger, Inorg. Chem. 42 (2003) 4579.

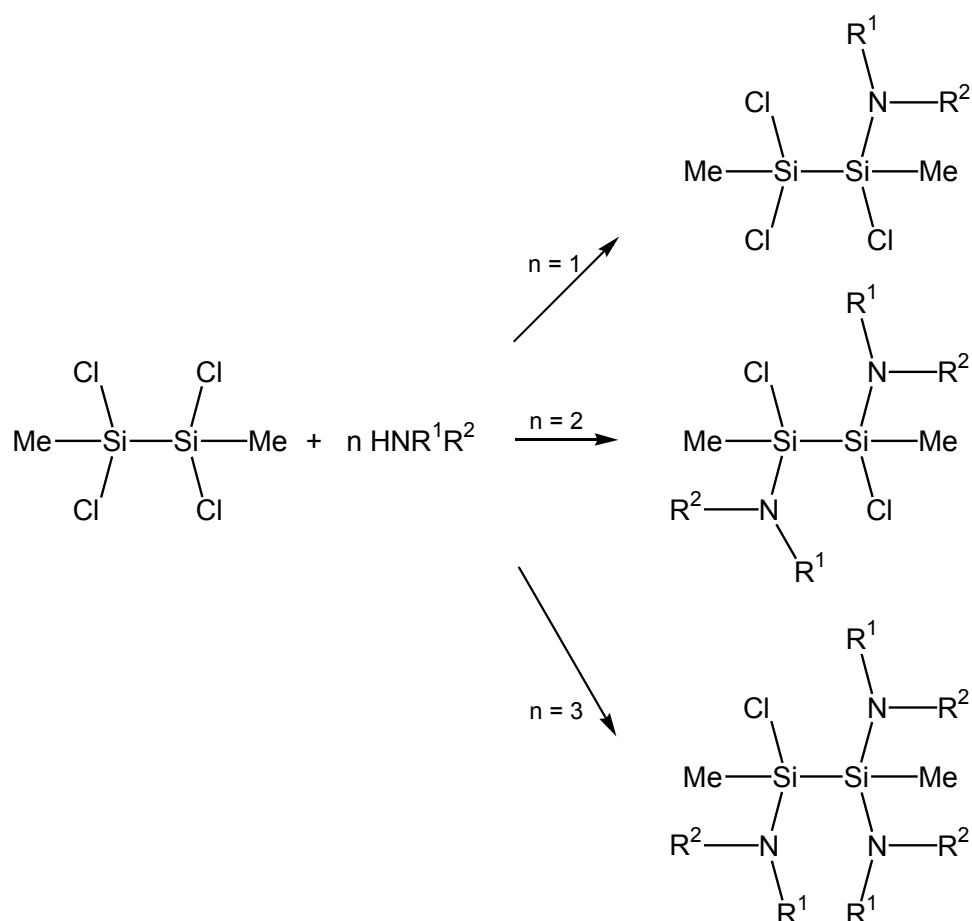
^[159] L. Tansjö, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 35.



Auch aminosubstituierte Oligosilane können prinzipiell auf zwei verschiedenen Synthesewegen erhalten werden. Tamao ^[149] bzw. Matsumoto und Mitarbeiter ^[150] gelang die in Gl. 2.2.1.2. gezeigte Darstellung von Aminooligosilanen via Kupplung entsprechender Amino-chloromonosilane mit Lithium.



Die Umsetzung von gezielt hergestellten Chlorooligosilanen mit Aminen oder den analogen Amiden ermöglicht eine schrittweise Einführung der Aminogruppe in das Silan, wodurch unsymmetrisch substituierte Aminooligosilane leichter zugänglich sind (Schema 6) ^[151,153,154,156].



Schema 6: Schrittweise Aminierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan mit einem sekundären Amin

2.2.2 Aufbau cyclischer R_2N -substituierter Silane

Von cyclischen Silylaminen sind als Verbindungsklassen Cyclosilazane ($-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$)^[160,161,162,163], Cyclosilylhydrazine ($-\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{Si}-$)^[164,165,166], Silaimidazolidine ($-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-$)^[167,168,169,170,171] oder Ringsysteme vom Typ des 2,3-Disilapiperazins ($-\text{N}-\text{Si}-\text{Si}-\text{N}-$)^[172]

^[160] U. Wannagat, M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 406 (1974) 7.

^[161] M. Schlingmann, U. Wannagat, Z. Anorg. Allg. Chem. 419 (1976) 108.

^[162] H. Fleischer, K. Hensen, D. Burgdorf, E. Flindt, U. Wannagat, H. Bürger, G. Pawelke, Z. Anorg. Allg. Chem. 621 (1995) 239.

^[163] C. Ackerhans, B. Räke, R. Krätzner, P. Müller, H. W. Roesky, I. Uson, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 827.

^[164] U. Wannagat, M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 406 (1974) 7.

^[165] N. W. Mitzel, P. Bissinger, J. Riede, K.-H. Dreihäupl, H. Schmidbaur, Organometallics 12 (1993) 413.

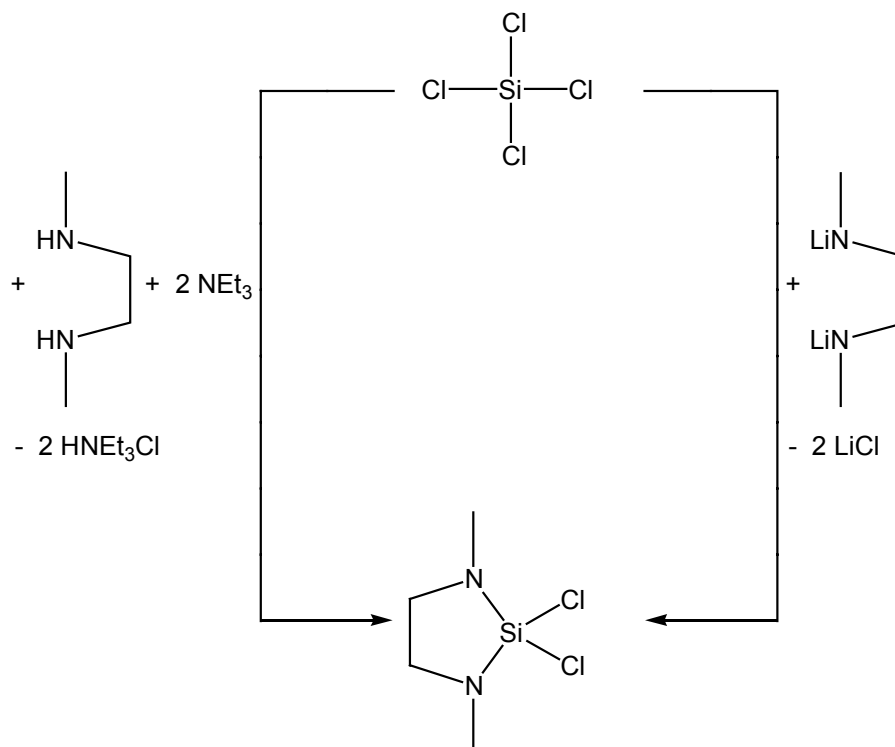
^[166] N. W. Mitzel, M. Hofmann, K. Angermaier, A. Schier, P. v. Rague Schleyer, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. 34 (1995) 4840.

^[167] D. Kummer, J. D. Baldeschwieler, J. Phys. Chem. 67(1) (1963) 98.

^[168] D. Kummer, E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. 321 (1963) 21.

^[169] C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 3(9) (1964) 1329.

unterscheidbar. Sie alle können über eine generelle Syntheseroute erhalten werden. Die Si-N-Bindungsknüpfung gelingt durch Umsetzung einer halogenierten Silan-komponente mit der H-N-Bindung des Amins bzw. dem entsprechenden Lithiumsalz, Schema 7:



Schema 7: Mögliche Synthesewege zur Knüpfung von Si-N-Bindungen, gezeigt am Beispiel der Darstellung von N,N'-Dimethyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan

Die ersten Synthesen und strukturellen Charakterisierungen von Derivaten des 1,3-Diaza-2-silacyclopentans stammen von Kummer und Baldeschwieler ^[167], Kummer und Rochow ^[168] bzw. Yoder und Zuckerman ^[169,170,171]. Trotz der Untersuchungen zum spektroskopischen und chemischen Verhalten dieser Modellverbindungen blieben jedoch Lücken, die nunmehr aber beseitigt scheinen ^[173,174,175,176,177,178]. Cragg und Lane ^[173] belegten anhand ihrer NMR spektros-

^[170] C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 5(11) (1966) 2055.

^[171] E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 6(4) (1967) 744.

^[172] U. Wannagat, G. Eisele, Monatsh. Chem. 109 (1978) 1059.

^[173] R. H. Cragg, R. D. Lane, J. Organomet. Chem. 294 (1985) 7.

^[174] M. Weidenbruch, J. Hockemeyer, K. Peters, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 1163.

^[175] T. Schlosser, A. Sladek, W. Hiller, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 49b (1994) 1247.

^[176] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. 36 (1997) 1758.

^[177] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. 37 (1998) 510.

kopischen Untersuchungen verschieden substituierter Organo-1,3-diaza-2-silacycloalkane, daß bei gleichbleibender Substitution am Siliciumatom im Falle der Ringvergrößerung eine Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebung zu beobachten ist (Abb. 6):

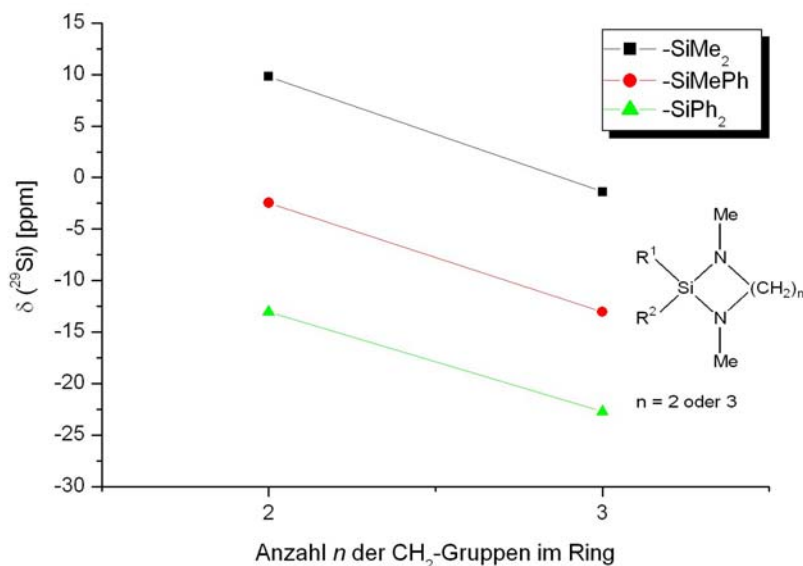
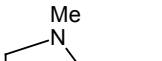
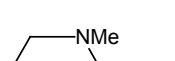
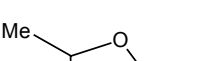
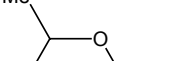


Abb. 6: ^{29}Si -NMR chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Ringgröße verschieden substituierter Organo-1,3-diaza-2-silacycloalkane

Die Erklärung für diesen Hochfeldverschiebungseffekt findet man in der vom Cyclopentan zum Cyclohexan abnehmenden Ringspannung.

Ein Vergleich dieser ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen zu denen der analogen 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane zeigt außerdem, daß die Differenzen zwischen den 5- und 6-gliedrigen Cyclen der Sauerstoffderivate wesentlich größer sind als die der N-Heterocyclen, bei gleicher Substitution am Siliciumatom (Tab. 2).

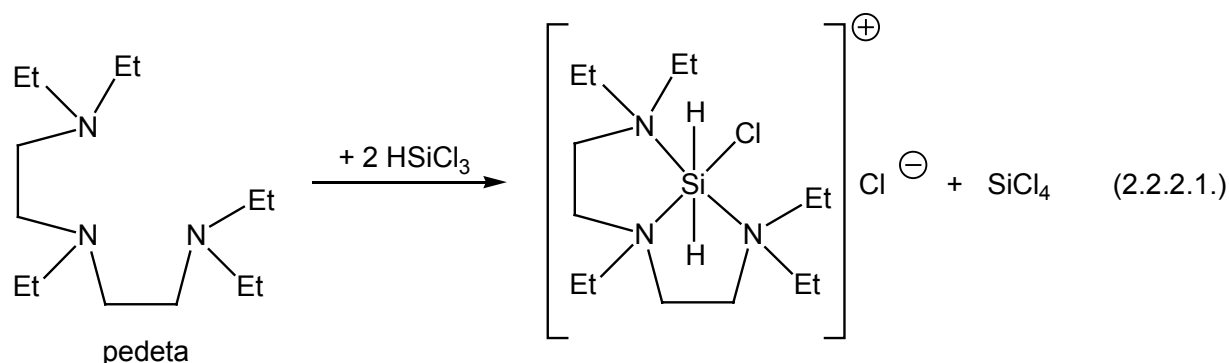
Tabelle 2: Vergleich der Veränderungen der ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen von N- und O-Heterocyclen in Abhängigkeit von der Ringgröße ^[173]

				
δ (^{29}Si) [ppm]	-2,4	-13,0	7,0	-14,8

^[178] F. Diedrich, C. Ebker, U. Klingebiel, C. Reiche, T. Labahn, J. Magull, M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. 57b (2002) 99.

Als Schlußfolgerung aus den Angaben in Tabelle 2 sollte im 1,3-Diaza-2-silacyclopentan die Ringspannung wesentlich kleiner sein als im entsprechenden O-Heterocyclus. Diese Aussage wird auch durch die verschiedenen Bindungswinkel in Verbindungen mit Si-N-C- bzw. Si-O-C-Struktureinheiten gestützt. So liegen die Si-N-C-Bindungswinkel nahe dem Wert für eine sp^2 -Hybridisierung (120°). Die Si-O-C-Bindungswinkel übersteigen diesen Wert in cyclischen Verbindungen (z.B. 128° in α -Naphthylphenylfluoromethoxysilan^[179]).

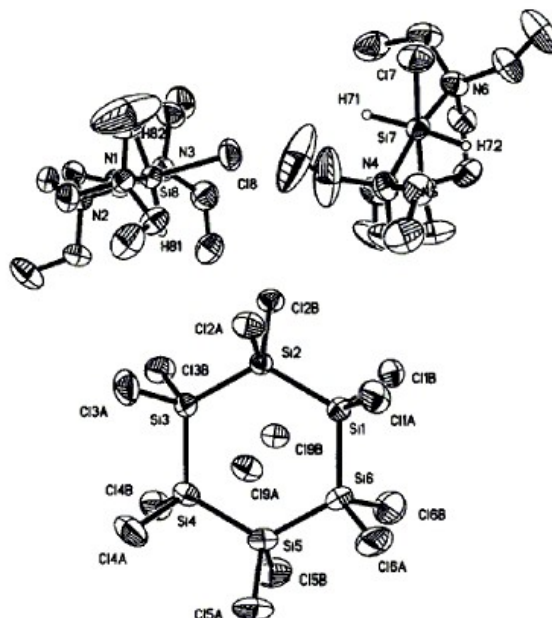
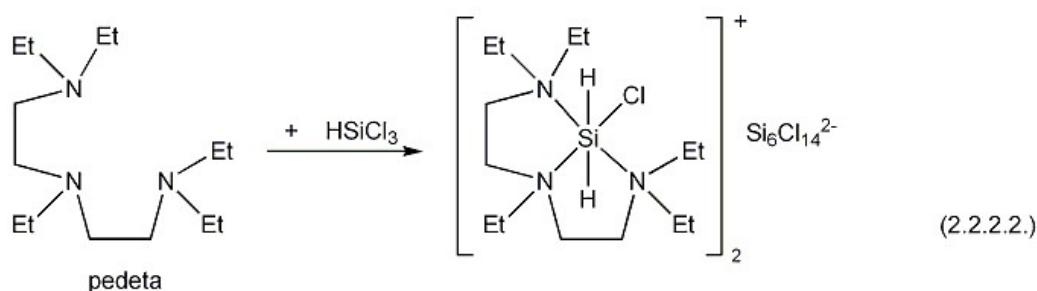
Hydrierte Chlorosilane reagieren gegenüber tertiären Aminen unter Dismutation^[23,180]. Boudjouk et al.^[23] fanden bei der Reaktion von SiH_2Cl_2 mit pedeta neben einem cyclischen höherkoordinierten Silankomplex auch SiHCl_3 und SiH_3Cl . Auch die Umsetzung von Trichlorosilan verläuft unter Dismutation, wobei sich SiCl_4 und ein Dichlorosilan-Base-Addukt bilden, Gl. 2.2.2.1.



Nach 48 h Refluxieren dieser Reaktionsmischung entstand ein neuer Komplex $[\text{pedeta} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl}^+]_2 [\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]$ ^[24] mit zwei intramolekular hexakoordinierten Kationen, in denen die Siliciumatome eine schwach verzerrte oktaedrische Ligand-Umgebung besitzen. Das Dianion besteht aus einem planaren Cyclohexasilan-Ring, der zwei unterschiedlich gebundene Arten von Chloratomen enthält. Jeweils zwei Chloratome befinden sich an jedem Siliciumatom des Ringes. Von den beiden restlichen ist jeweils eines ober- und eines unterhalb der Cyclohexasilan-Ringebeine, mit einem mittleren Si-Cl-Bindungsabstand von $3,000 \text{ \AA}$, angeordnet (Gl. 2.2.2.2.).

^[179] F. Dahan, Y. Jeannin, J. Organomet. Chem. 171 (1979) 283.

^[180] K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Näther, H. Fleischer, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 10402.



Das Dianion lässt sich durch Umsetzung mit LiAlH_4 leicht in das hydrierte Cyclohexasilanderivat Si_6H_{12} überführen. Es war bisher nur über eine aufwendige mehrstufige Synthese mit relativ schlechten Ausbeuten zugänglich ^[181].

Die Aminosubstitution von Oligosilanen unter Erhalt der Si-Kette und Ausbildung cyclischer Strukturen ist erst spärlich untersucht. Hierzu gibt es auch nur zwei Verbindungstypen, die diesen Anforderungen gerecht werden (Abb. 7), die Silaimidazolidine (Typ **A**) und Verbindungen vom Typ des 2,3-Disilapiperazins (Typ **B**):

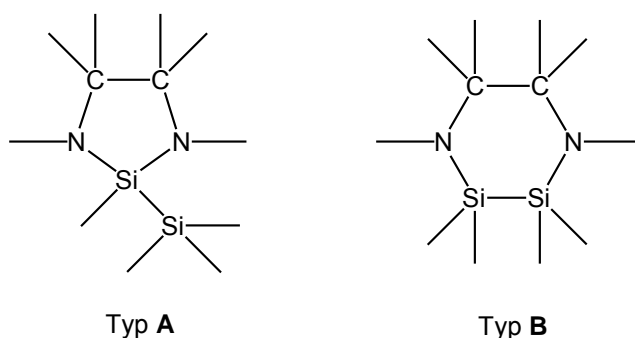
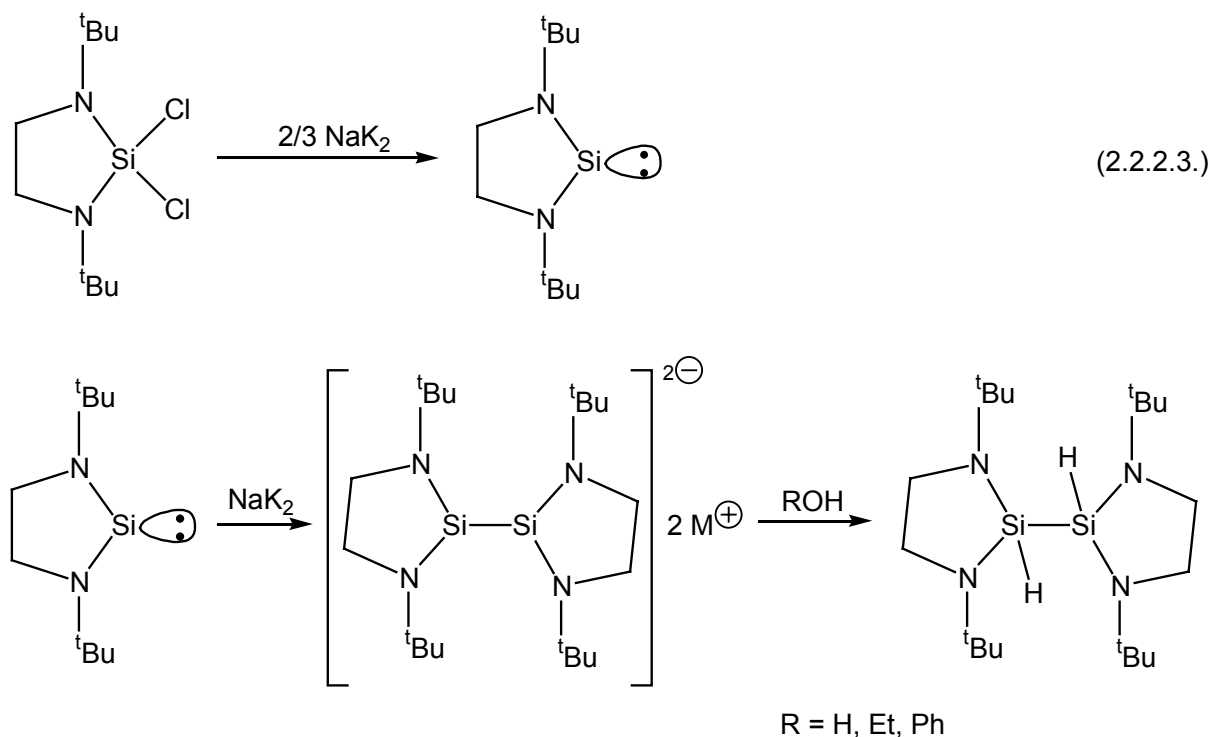


Abb. 7: Skelett der Verbindungstypen **A** und **B**

^[181] D. Kovar, K. Utvary, E. Hengge, Monatsh. Chem. 110 (1979) 1295.

Um zu derartigen Verbindungen zu gelangen kann man, wie schon unter 2.2.1. bei der Bildung acyclischer Aminosilane beschrieben, entsprechende halogenhaltige Oligosilane unter Cyclisierung aminieren ^[172,182] oder monomere bzw. oligomere cyclische Aminosilane mittels WURTZ-analoger Kupplung in die entsprechenden Oligosilane überführen ^[174,183]. Über eine neue interessante Syntheseroute nutzten Haaf et al. ^[184] die Reduktion von N,N'-Di-*t*-butyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan mit Na/K-Legierung zum entsprechenden Silylen. Allerdings wurde unter diesen Reaktionsbedingungen auch die Bildung des dimeren Dianions durch „Überreduktion“ des Eduktes erzeugt und durch Abfangreaktion als Dihydrid nachgewiesen, Gl 2.2.2.3.



3 Grundlagen zu Ab-initio-Methoden

Ab-initio-Methoden, wie z.B. die HARTREE-FOCK-Methode ^[185] werden zur Lösung chemischer Fragestellungen verwendet. Mit ihrer Hilfe lassen sich Strukturen und einige Eigenschaften von Molekülen in guter Näherung bestimmen. Dabei werden

^[182] N. Choi, K. Asano, W. Ando, Heterocycles 44 (1997) 177.

^[183] A. Kawachi, H. Maeda, K. Tamao, Organometallics 21 (2002) 1319.

^[184] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, Can. J. Chem. 78 (2000) 1526.

^[185] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill Inc., New York (1989).

definierte Näherungen, aber keine experimentelle Werte verwendet. Methodisch betrachtet sind diese Verfahren am aufwendigsten, aber auch am genauesten.

3.1 BORN-OPPENHEIMER-Näherung

Aus quantenmechanischer Sicht repräsentiert jedes Molekül ein Vielteilchenproblem. Seine exakte analytische Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (3.1.1.):

$$H \psi = E \psi \quad (3.1.1.)$$

H : Hamilton-Operator (kinetische + potentielle Energie der Atomkerne und Elektronen)

E : Energie

ψ : Wellenfunktion

ist nicht möglich. Derartige Systeme müssen numerisch behandelt werden, wobei die betrachteten Systeme vereinfacht, Näherungen eingeführt und Modelle benutzt werden. Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung^[186] geht davon aus, daß Elektronen eine wesentlich geringere Masse als die Atomkerne besitzen und sich so viel schneller bewegen können als die Kerne, daß deren Bewegung adiabatisch erfolgt, d.h. sich bei Bewegung der Kerne die Elektronenverteilung sofort wieder so einstellt, wie durch die SCHRÖDINGER-Gleichung beschrieben. Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung erlaubt, die SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Molekül in jeweils eine für die Kerne und die Elektronen relevante Gleichung zu zerlegen, Gl. 3.1.2.

$$\begin{aligned} H &= T_{\text{Kem}} + T_{\text{El}} + E_{\text{Kem} - \text{Kem}} + E_{\text{El} - \text{Kem}} + E_{\text{El} - \text{El}} \\ T_{\text{Kem}} &= 0 \\ E_{\text{Kem} - \text{Kem}} &= \text{konstant} \end{aligned} \quad (3.1.2.)$$

T : kinetische Energie

E : potentielle Energie

3.1.1 HARTREE-FOCK-Methode

Mittels der HARTREE-FOCK-Methode kann die elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung für Moleküle im nicht-entarteten Grundzustand und in bestimmten angeregten Zuständen näherungsweise gelöst werden. Dabei wird ein Elektron herausgegriffen und dessen Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen durch eine Mittelung über deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit angenähert. Die Schwäche dieser Betrachtungsweise liegt darin, daß ein Elektron lediglich im mittleren Feld aller anderen Elektronen betrachtet wird, wodurch der Einfluß benachbarter Elektronen

^[186] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 20 (1927) 30.

(ein Elektron kann einem anderen auf Grund der gleichen Ladung nicht zu nahe kommen) unberücksichtigt bleibt. Dieser Fehler wird als „Elektronenkorrelation“ bezeichnet. Beim HARTREE-FOCK-Verfahren wird die Gesamtwellenfunktion des Systems Ψ^{ges} aus Wellenfunktionen jedes einzelnen Elektrons zusammengesetzt (Gl. 3.1.1.1.), wobei diese normiert und orthogonal sein sollten.

$$\Psi^{ges}(\tau) = \Psi_1(\tau_1) \Psi_2(\tau_2) \dots \Psi_n(\tau_n) \quad (3.1.1.1.)$$

Auch die Gesamtwellenfunktion Ψ^{ges} soll normiert sein und das PAULI-Prinzip befolgen, d.h. bei Vertauschen zweier Elektronenkoordinaten muß sich das Vorzeichen der elektronischen Wellenfunktion umkehren. Außerdem müssen die verschiedenen Spinzustände $+1/2$ und $-1/2$ berücksichtigt werden (entspricht eine Wellenfunktion einem Molekülorbital, so ist jedes Orbital mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt). Zur mathematischen Beschreibung werden zwei Spinfunktionen α und β eingeführt (Gl. 3.1.1.2.).

$$\begin{aligned} \alpha(+1/2) &= 1 & \beta(+1/2) &= 0 \\ \alpha(-1/2) &= 0 & \beta(-1/2) &= 1 \end{aligned} \quad (3.1.1.2.)$$

Damit lassen sich die Spinorbitale eines Systems mit n Elektronen als Produkt der einzelnen Molekülorbitale mit einer Spinfunktion formulieren (Gl. 3.1.1.3.).

$$\Psi_i(\tau_k) \alpha(\xi_k) \quad \Psi_i(\tau_k) \beta(\xi_k) \quad (3.1.1.3.)$$

mit $i = 1, 2, \dots, n/2$ und $k = 1, 2, \dots, n$

ξ_k beschreibt den Spinzustand des Elektrons k im Orbital i und τ_k gibt die Ortskoordinaten des Elektrons k an.

Wird das HARTREE-Produkt in Form einer Determinantenfunktion (SLATER-Determinante) ausgedrückt (Gl. 3.1.1.4.), so wird auch dem Antisymmetrie-Prinzip Rechnung getragen, da sich bei Vertauschen von Spalten oder Zeilen der Determinante wie gefordert das Vorzeichen ändert.

$$\Psi^{ges}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\tau_1) \alpha(\xi_1) & \Psi_1(\tau_1) \beta(\xi_1) & \Psi_2(\tau_1) \alpha(\xi_1) & \dots & \Psi_{n/2}(\tau_1) \beta(\xi_1) \\ \Psi_1(\tau_2) \alpha(\xi_2) & \Psi_1(\tau_2) \beta(\xi_2) & \Psi_2(\tau_2) \alpha(\xi_2) & \dots & \Psi_{n/2}(\tau_2) \beta(\xi_2) \\ \Psi_1(\tau_3) \alpha(\xi_3) & \Psi_1(\tau_3) \beta(\xi_3) & \Psi_2(\tau_3) \alpha(\xi_3) & \dots & \Psi_{n/2}(\tau_3) \beta(\xi_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\tau_n) \alpha(\xi_n) & \Psi_1(\tau_n) \beta(\xi_n) & \Psi_2(\tau_n) \alpha(\xi_n) & \dots & \Psi_{n/2}(\tau_n) \beta(\xi_n) \end{vmatrix} \quad (3.1.1.4.)$$

Nun kann nach dem Wert geringster Energie (Erwartungswert des Vielteilchen-HAMILTON-Operators) gesucht werden. Da jedoch zwischen den Molekülorbitalen und den effektiven Eielektronenoperatoren eine gegenseitige Abhängigkeit besteht (aus den Operatoren können die Molekülorbitale berechnet werden, jedoch werden diese

bereits zum Aufstellen der Operatoren benötigt), muß eine iterative Berechnung vorgenommen werden, wobei aus angenommenen Molekülorbitalen effektive Operatoren konstruiert werden, deren Eigenfunktionen wiederum verbesserte Molekülorbitale darstellen, aus denen erneut effektive Operatoren konstruiert werden können. Diese Prozedur wird bis zur Selbstkonsistenz des Potentialfeldes (SCF - **S**elf **C**onsistent **F**ield) fortgesetzt, wobei dann auch die Molekülorbitale selbstkonsistent werden und eine gute Näherung für die elektronische Wellenfunktion ergeben.

Dieser iterative Ansatz hat den Nachteil, daß mit „unpassend“ gewählten Startorbitalen zu einem beliebigen elektronisch angeregten Zustand konvergiert wird. Die Erweiterung des Ansatzes durch Fock macht sich das Variationsprinzip zu nutze, welches besagt, daß der berechnete Erwartungswert der Energie stets größer als der kleinste exakte Energieeigenwert ist. Der Erwartungswert der Energie ist bei fixierter Kernanordnung nur von den Molekülorbitalen abhängig. Daher kann er so berechnet werden, daß er sich bei Variation der Orbitale nicht ändert, also ein Extremwert ist, wobei bei festgehaltener Kernanordnung ein Minimum der einzig sinnvolle Extremwert ist. Damit beschreiben die Molekülorbitale den elektronischen Grundzustand.

Roothaan erweiterte das HARTREE-FOCK-Verfahren, indem er die Molekülorbitale in der SLATER-Determinante (Gl. 3.1.1.4.) als Linearkombination von Atomorbitalen definierte, Gl. 3.1.1.5.

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^m c_{ji} \phi_j \quad (3.1.1.5.)$$

Ψ_i ist das Molekülorbital, ϕ_j ein Atomorbital, c_{ji} sind die Molekülorbital-Ausdehnungskoeffizienten. Die Atomorbitale werden durch Basisfunktionen dargestellt.

3.1.2 Basisfunktionen

Praktisch findet man zwei Arten von Basisfunktionen, die sich je nach Bedarf durch *Polarisations-* und/oder *diffuse Funktionen* ergänzen lassen:

Slater Type Orbitals (STO) ^[187]

Gauss Type Orbitals (GTO).

Slater-Funktionen sind Produkte aus einer Radialfunktion R_n und einer Kugelflächenfunktion Y (Gl. 3.1.2.1.).

^[187] S. F. Boys, Proc. R. Soc. (London) A200 (1950) 542.

$$\chi_{STO} = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.1.2.1.)$$

ζ : Orbitalexponent nach Slater ($\zeta = Z/n$)

n : Hauptquantenzahl

N : Normierungsfaktor

$Y_{l,m}$: Kugelflächenfunktion

l : Nebenquantenzahl ($l = 0, 1, 2, 3 \rightarrow s, p, d, f$)

m : Magnetquantenzahl ($m = -l, \dots, 0, \dots, l$)

Gauss-Funktionen sind ähnlich aufgebaut (Gl. 3.1.2.2.):

$$\chi_{GTO} = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (3.1.2.2.)$$

oder in der kartesischen Form (Gl. 3.1.2.3. bzw. 3.1.2.4.):

$$\chi_{GTO} = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (3.1.2.3.)$$

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y &= r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z &= r \cos(\theta) \end{aligned} \right\} \text{Kugelkoordinaten} \quad (3.1.2.4.)$$

Der Orbitaltyp wird durch die Summe $l_x + l_y + l_z$ bestimmt (0 = s-Orbital, 1 = p-Orbital, ...).

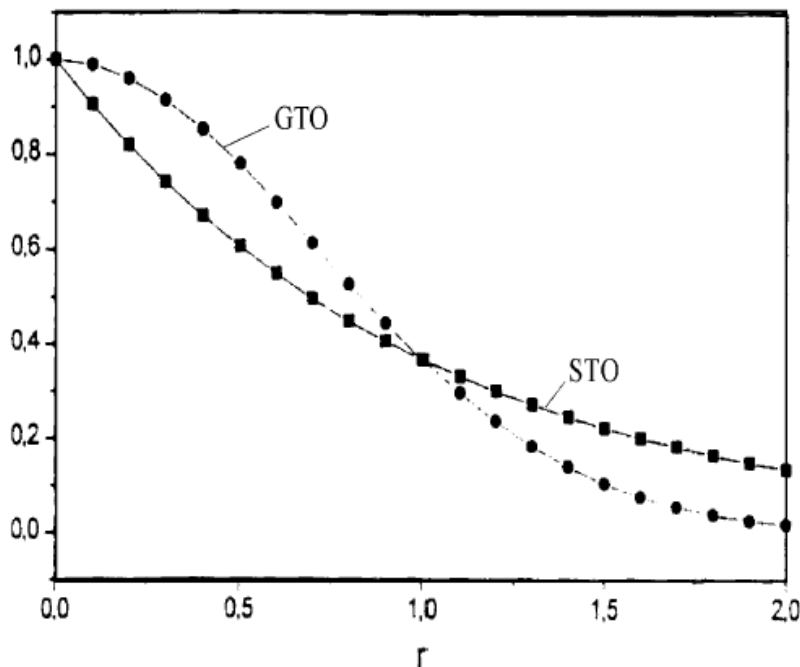


Abb. 8: Vergleich des Verhaltens von *Gauss*- und *Slater-Funktionen* bei variiertem Radius [188]

[188] T. Klapöttke, A. Schulz, Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.

Wie aus Abb. 8 ersichtlich sind *Gauss-Funktionen* qualitativ deutlich schlechtere Basisfunktionen. Sie haben in Kernnähe eine falsche Form und fallen bei $r \rightarrow \infty$, verglichen mit *Slater-Funktionen* zu stark ab. Dagegen haben *GTO's* numerische Vorteile gegenüber *STO's*. Das Produkt aus zwei *GTO's* ergibt ein neues *GTO*, wodurch sich die Integralberechnungen vereinfachen, da sich mit *Gauss-Funktionen* die Berechnung von 4-Zentrenintegralen auf 2-Zentrenintegrale reduziert. Daher verwendet man häufig mehrere *GTO's* in einer fixierten Linearkombination als eine Basisfunktion, wodurch sich die typische Charakteristik eines *STO's* recht gut nähern läßt (Gl. 3.1.2.5.).

$$\chi^{STO} = \sum c \chi^{GTO} \quad (3.1.2.5.)$$

Minimale Basissätze bestehen aus nur einer Basisfunktion für jedes Atomorbital. Meist sind *STO's* durch n *Gauss-Funktionen* genähert (*STO-nG*), Bsp. Kohlenstoff: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z \Rightarrow 5 Funktionen. Derartige Basissätze finden heute praktisch nur noch für Demonstrations- oder Testzwecke eine Anwendung.

Durch Verwendung *flexiblerer Basissätze* gelingt eine Aufspaltung der minimalen Basis und Skalierung der Orbitale:

- Aufspaltung der Valenzorbitale (*split valence basis set*)
- Aufspaltung aller Orbitale (*double zeta basis set*)
- Beschreibung der Valenzregion durch drei verschiedene Schalen (*triple basis set*)

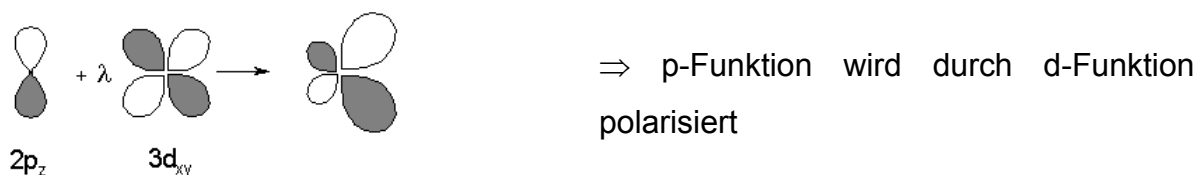
Außerdem lassen sich die minimalen Basissätze durch *Polarisations-* und/oder *diffuse Funktionen* erweitern.

Double Zeta Basissets bestehen aus einer Linearkombination kontrahierter (sind dadurch näher am Kern lokalisiert) und diffuser Funktionen (den Elektronen wird damit eine größere räumliche Flexibilität verliehen). Desweiteren haben diese Basissätze einen doppelten Satz von Funktionen zur Beschreibung der Atomorbitale, Bsp. Kohlenstoff: 2 · (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) \Rightarrow 10 Funktionen. Die Nomenklatur erklärt sich folgendermaßen:

Bsp. 3-21G

3	GTO's für die Rumpfschale/-orbitale
2	GTO's für den kontrahierten Anteil der Valenzschale
1	GTO für den diffusen Anteil

Mittels *Polarisationsfunktionen* läßt sich die Polarisierung/Hybridisierung eines Orbitals beschreiben. Realisiert wird dies durch Mischen eines Orbitals mit einem weiteren Orbital, das jedoch ein höheres Winkelmoment besitzt:



Ein Vorteil der Verwendung von *Polarisationsfunktionen* besteht in der Berücksichtigung von Korrelationseffekten, da den Elektronen am selben Atom ermöglicht wird, sich gegenseitig auszuweichen.

Diffuse Funktionen werden zur Beschreibung von Systemen mit weit vom Kern befindlicher Elektronendichte, wie zum Beispiel bei Anionen, Systemen mit einzelnen Elektronenpaaren oder angeregten Zuständen benötigt. Der häufig verwendete Basissatz 6-31+G(d) enthält diffuse Funktionen für alle Schweratome, aber nicht für Wasserstoff.

3.1.3 Berechnung spektroskopischer Eigenschaften

Spektroskopische Eigenschaften eines Systems lassen sich danach einteilen, ob sie ohne Betrachtung magnetischer Wechselwirkungen erhalten werden können (z.B. IR- und Raman-, UV/VIS- und Photoelektronen-Spektren) oder deren Einbeziehung erfordern, wie bei der Berechnung von NMR-Spektren. Letztgenannte sind zweiter und höherer Ordnung, was durch eine Veränderung der elektronischen Ladungsverteilung durch äußere Störfelder bewirkt wird.

Durch die zweite Ableitung der elektronischen Energie nach den Kernkoordinaten einer optimierten Molekülgeometrie (HESSE-Matrix) lassen sich IR- und Raman-Spektren berechnen. Die Art der stationären Punkte wird durch das Vorzeichen der Eigenwerte dieser Matrix bestimmt. Die Zahlenwerte dieser Eigenwerte entsprechen den Kraftkonstanten der Schwingungen, und die zugehörigen Eigenvektoren beschreiben die Richtungen, in die einzelne Atome bei der Schwingungsbewegung ausgelenkt werden.

Vergleicht man die Energien von verschiedenen Isomeren miteinander, so ist zu beachten, daß ein Minimum der Energiehyperfläche aufgrund der immer vorhandenen Nullpunktsschwingung ein Zustand ist, der niemals eingenommen werden kann. Daher ist zu Vergleichszwecken zur Minimumsenergie die **Zero Point**

Energy (ZPE) hinzu zu addieren. Desweiteren muß berücksichtigt werden, daß die Energiehyperfläche ein „temperaturloses“ Gebilde ist, da im Hamilton-Operator die Temperatur nicht enthalten ist. Die Normalschwingungen werden also für das isolierte Molekül bei einer Temperatur von 0 Kelvin in der Gasphase berechnet. Mittels der statistischen Thermodynamik für das ideale Gas lassen sich jedoch Temperatureffekte einbeziehen.

NMR-Spektren repräsentieren molekulare Eigenschaften zweiter Ordnung. Bei der Berechnung von deren Parametern, verglichen mit den experimentell erhaltenen, gibt es drei Hauptfehlerquellen. Die Solvation polarer Moleküle hat einen großen Einfluß auf deren chemische Verschiebung. Die zweite Fehlerquelle liegt im HARTREE-FOCK-Ansatz begründet. So spielt die fehlende Elektronenkorrelation eine entscheidende Rolle, weshalb NMR-Parameter auf einem POST-HARTREE-FOCK-Niveau berechnet werden müßten. Die dritte prinzipielle Fehlerquelle steckt in der SCHRÖDINGER-Gleichung. Sie enthält meist nur Operatoren unter Vernachlässigung relativistischer Effekte. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind jedoch stark von der Elektronenbewegung in Kernnähe abhängig. Daher reagieren diese Parameter empfindlich auf Kontraktionen von s- und p-Funktionen und die daraus resultierende Expansion von d- und f-Funktionen.

4 Reaktivität chlorhaltiger Oligosilane gegenüber elektronenreichen Alkenen

4.1 *Eigenschaften und Reaktionsverhalten von TDAE bzw. TPDA*

Chlorooligosilane unterliegen mit LEWIS-BASEN, wie Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) oder N-Methylimidazol (NMI) einer Disproportionierungsreaktion, wobei ein Monosilan und höhere Oligosilane gebildet werden (siehe Kapitel 2.1.6., Schema 4). Im Falle von Disilanen kann der Prozeß sowohl „homogen“ als auch „heterogen“ in Bezug auf die gewählte Katalysatorphase durchgeführt werden. Die „heterogene“ Reaktionsführung gelingt u.a. durch die Fixierung des Katalysators auf einem Silicagel-Träger. Dadurch kann die Reaktion zu einem beliebigen Zeitpunkt abgebrochen werden. Die Reaktionsprodukte lassen sich so katalysatorfrei erhalten und mittels fraktionierter Destillation auftrennen. Im Hinblick auf die Produktzusammensetzung ergeben beide Arten der Prozeßführung keine qualitativen, wohl aber quantitative Unterschiede. Desweiteren ist bei der „homogenen“ Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** mit N-Methylimidazol eine Adduktbildung zwischen der Base und dem erzeugten Monosilan MeSiCl_3 **1a** durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu beobachten ($\delta = -180$ ppm, 1 : 2-Addukt des NMI mit dem gebildeten Monosilan MeSiCl_3 **1a** ^[189]).

In früheren Untersuchungen wurden Hinweise auf Elektronenübertragungsschritte bei der LEWIS-BASE-katalysierten Disproportionierung von Disilanen gefunden. Um hierfür eindeutige experimentelle Belege zu erhalten, wurden für neue Untersuchungen Amine mit besonders niedrig liegenden Ionisationsenergien (IE), wie Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen (TDAE) oder N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylen-diamin (TPDA) als LEWIS-BASEN gewählt. Im Vergleich zu bisher für die Disproportionierung als Katalysator verwendeten Basen haben diese beiden, als elektronenreiche Alkene, bekannten Amine wesentlich niedrigere Ionisationsenergien (IE_{HMPT} : 7.9 ^[190], 8.26 ^[190], 7.89 ^[191], 7.82 ^[192] eV, IE_{NMI} : 8.66 ^[193] eV,

^[189] U. Herzog, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (1996).

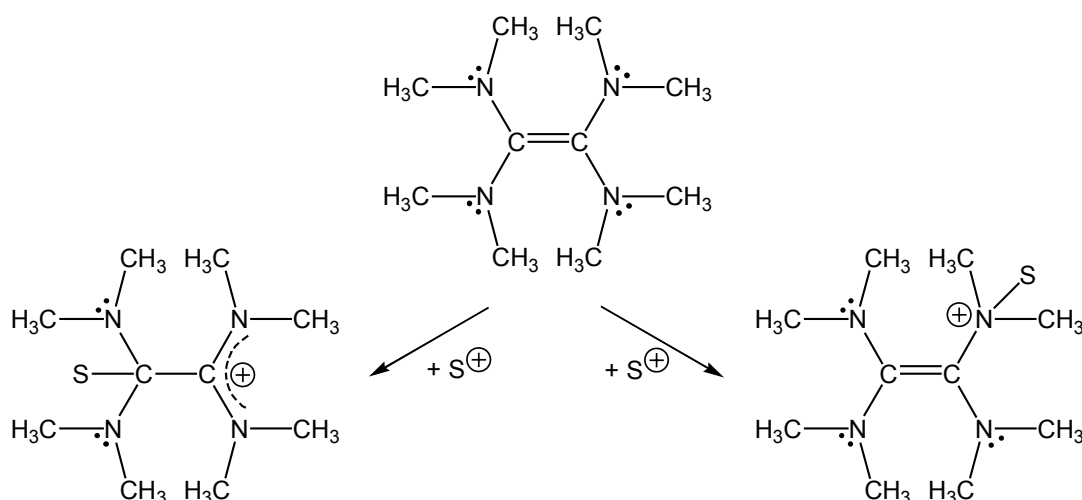
^[190] S. D. Worley, J. H. Hargis, L. Chang, G. A. Mattson, W. B. Jennings, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 25 (1982) 135.

^[191] A. H. Cowley, M. Lattman, P. M. Stricklen, J. G. Verkade, Inorg. Chem. 21 (1982) 543.

^[192] V. I. Vovna, S. N. Lopatin, R. Pettsol'd, F. I. Vilesov, Khim. Vys. Energ. 9 (1975) 9.

^[193] B. G. Ramsey, J. Org. Chem. 44 (1979) 2093.

IE_{TDAE} : 5.95 ^[194], 5.36 ^[195], 6.13 ^[196], 5.80 ^[197] eV, IE_{TPDA} : 6.2 ^[198], 6.1 ^[199] eV). Die Ionisationspotentiale von TDAE und TPDA sind denen der Alkalimetalle Li (5.39 eV) und Na (5.14 eV) ^[200] vergleichbar. So reagiert TDAE z.B. leicht mit Oxidationsmitteln, wobei das Radikalkation $\text{TDAE}^{+\bullet}$ oder bei Abgabe von $2e^-$ das TDAE^{2+} -Dikation bzw. bei unvollständiger e^- -Übertragung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe gebildet werden können. Auch mit BRØNSTED- und LEWIS-SÄUREN reagiert TDAE leicht. Dazu bieten sich sowohl die vier n-Elektronenpaare der Stickstoffatome als auch das π -Elektronenpaar der Kohlenstoffatome als basische Reaktionszentren an, Schema 8.



Schema 8: Additionsprodukte von TDAE mit einer LEWIS-Säure

Dies wird auch durch die in Abb. 9 dargestellten Ergebnisse von ab-initio-Berechnungen der HOMO-Grenzorbitale von TDAE und TPDA bestätigt. Sie wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 unter Verwendung der HARTREE-FOCK-Methode und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) durchgeführt ^[201] (eingeschlossen sind vollständige Geometrieoptimierungen).

^[194] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, Chem. Commun. (1971) 1370.

^[195] Y. Nakato, M. Ozaki, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 1299.

^[196] H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, Angew. Chem. 103 (1991) 1733.

^[197] M. R. Pederson, N. Laouini, J. Cluster Science 10(4) (1999) 557.

^[198] Y. Nakato, M. Ozaki, A. Egawa and H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett. 9 (1971) 615.

^[199] Egdell, et al., Chem. Phys. Lett. 33 (1975) 600.

^[200] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. – 100., verb. u. stark erw. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, Germany (1985) 954.

^[201] GAUSSIAN 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,

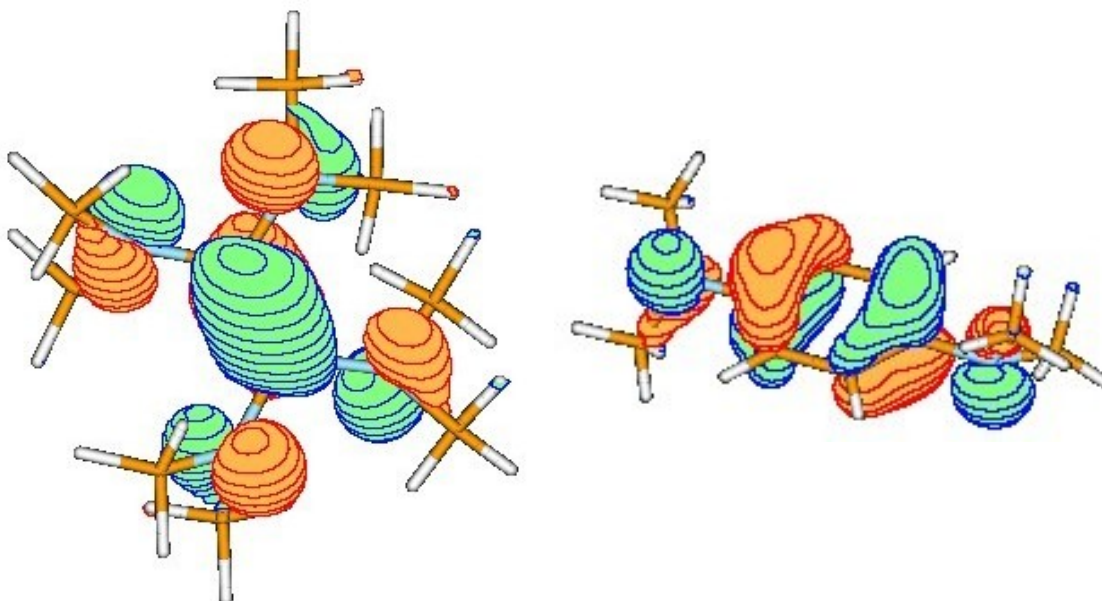


Abb. 9:

Highest Occupied Molecule Orbitals (HOMO) von TDAE (links) und TPDA (rechts)

Aus Abb. 9 wird deutlich, daß bei beiden Alkenen am HOMO sowohl die freien n-Elektronenpaare der Dimethylaminogruppen als auch die ungesättigte C=C-Bindung bzw. das π -System des Phenylringes beteiligt sind. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß bei Reaktionen unter Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexbildung ebenso wie bei Säure-Base-Reaktionen von TDAE mit geeigneten Partnern prinzipiell sowohl die n-Elektronenpaare als auch die π -Bindung potentielle Reaktionszentren darstellen. Allerdings können sterische Effekte mögliche Reaktionen, vor allem des TDAE, wesentlich beeinflussen. So sollte z.B. eine Addition an die CC-Doppelbindung maßgeblich durch die voluminösen Dimethylaminogruppen behindert werden. Das so berechnete Grenzorital für TDAE stimmt gut mit den Ergebnissen von Pederson und Laouini^[197] überein, die auch feststellten, daß das HOMO des TDAE durch die inneren C-Atome und die N-Atome dominiert wird. Wie aus Abb. 9 ersichtlich ist, findet man im TPDA eine ähnliche Situation.

V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

4.2 Umsetzung von Chloromethyldisilanen mit TDAE

1,2-Dichlorotetramethyldisilan **2a** und TDAE ergaben in n-Hexan selbst bei Erhitzen unter Rückfluß keine erkennbare Reaktion miteinander. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurden lediglich die Signale des eingesetzten Disilans **2a** gefunden. Auch die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren zeigten keine neuen chemischen Verschiebungen neben denen der Edukte. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da bekannt ist ^[17], daß das 1,2-Dichlorotetramethyldisilan **2a**, verglichen mit anderen chloromethylsubstituierten Disilanen, eine geringe Akzeptorstärke aufweist:



Daher wurden weitere Untersuchungen mit 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b**, Hexachlorodisilan **2d**, Decachlorocyclopentasilan **2e** und einer Mischung aus **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** unternommen. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Reaktivität von Hexachlorodisiloxan **2f** gegenüber TDAE untersucht.

Die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** mit TDAE in unpolaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel n-Hexan oder Toluol ergibt neben dem Monosilan MeSiCl_3 **1a** das Trisilan $\text{MeClSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$ **3**, beides bekannte Produkte der LEWIS-BASE-katalysierten Disproportionierung. Die qualitative Produktzusammensetzung bleibt auch nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dieser Stufe stehen.

Erfolgt die Umsetzung in Dimethoxyethan (DME), so wird auch die Bildung des Tetrasilans $\text{MeSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$ **4** beobachtet. Erstaunlich ist jedoch, daß das ^{29}Si -NMR-Signal der $-\text{SiClMe}$ -Einheit von **4** nach $\delta_{\text{Si}} = -12.2$ ppm hochfeldverschoben ist. In CDCl_3 oder n-Hexan findet man für diese Gruppierung eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{Si}} = -4.9$ ppm. Ihre Hochfeldverschiebung könnte durch die Koordination eines DME-Moleküls hervorgerufen worden sein.

Wird die Umsetzung analog in einem stärker polaren Lösungsmittel, wie Acetonitril durchgeführt, ist neben der auch bei der Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln festgestellten Orangefärbung der Lösung eine Zweiphasenbildung zu beobachten. In der CH_3CN -haltigen Phase läßt sich schon kurz nach Zugabe des TDAE zur Reaktionslösung das Trisilan $\text{MeClSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$ **3** detektieren. Die ^{29}Si -NMR-Signale sind in dieser Phase aufgrund der Polarität des Lösungsmittels um ca. 2 ppm tieffeldverschoben (verglichen mit CDCl_3 -Lösungen). In der CH_3CN -armen

Phase findet man dagegen neben dem eingesetzten Disilan **2b** nur geringe Mengen an Monosilan **1a**. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung ergab die CH₃CN-Phase ein sehr komplexes ²⁹Si-NMR-Spektrum (siehe Abb. 10). Neben den chemischen Verschiebungen der Endgruppen ($\delta_{\text{-SiCl}_2\text{Me}} = 25 - 37$ ppm) und der verzweigten Si-Einheiten ($\delta_{\text{=SiMe}} = -60 - (-64)$ ppm) [189,202] der zu erwartenden Oligosilane traten unerwarteterweise auch neue Signale im Hochfeldbereich des ²⁹Si-NMR-Spektrums auf ($\delta_{\text{Si}} = -12 - (-22)$ ppm), die nicht zugeordnet werden können und im Bereich linearer Molekülskelett -SiMe₂-Spacergruppen ($\delta_{\text{Si}} \approx -39$ ppm) liegen [189]. In der zweiten Phase war, verglichen mit den Umsetzungen in den weniger polaren Lösungsmitteln n-Hexan und DME, das eingesetzte Disilan **2b** weitestgehend abreagiert. Alle zu erwartenden Oligosilane vom Mono- **1a** bis zum Hexasilan **6** waren eindeutig zu identifizieren (siehe Abb. 11).

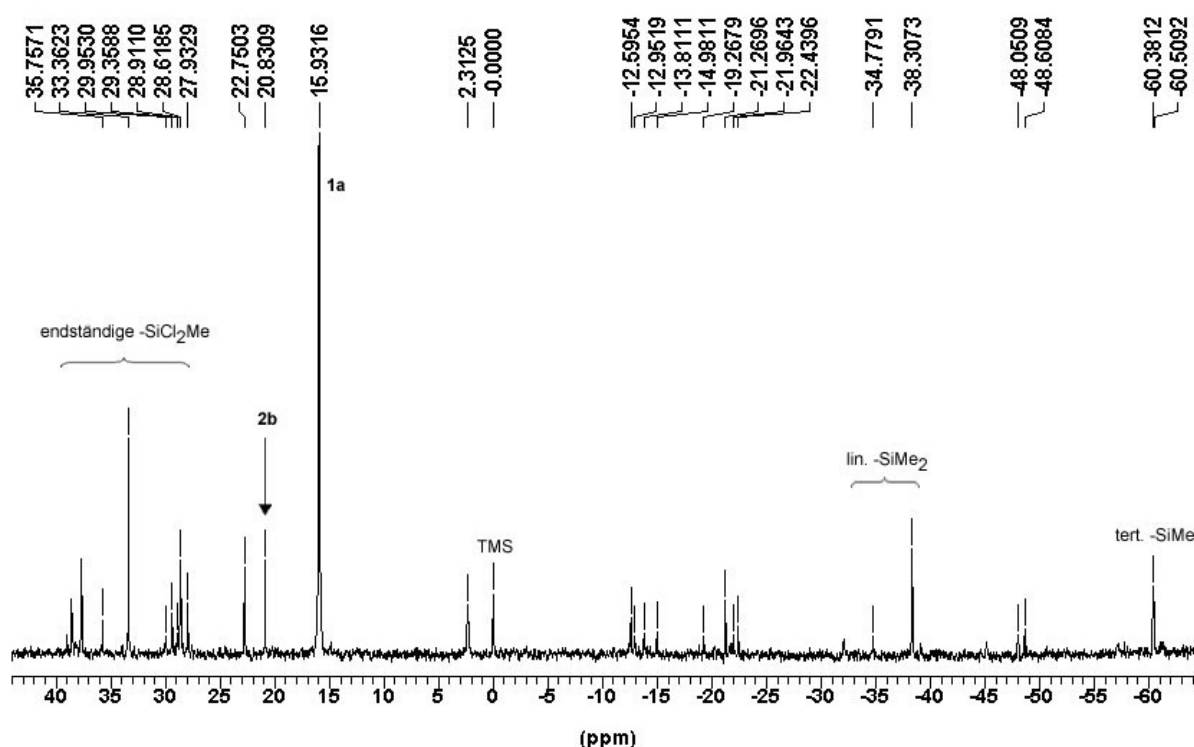


Abb. 10: ²⁹Si-NMR-Spektrum der CH₃CN-Phase aus der Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** mit TDAE in CH₃CN nach Wärmebehandlung

[202] E. Brendler, C. Jäger, D. Scheller, G. Roewer, *Macromolecules* 33 (2000) 8371.

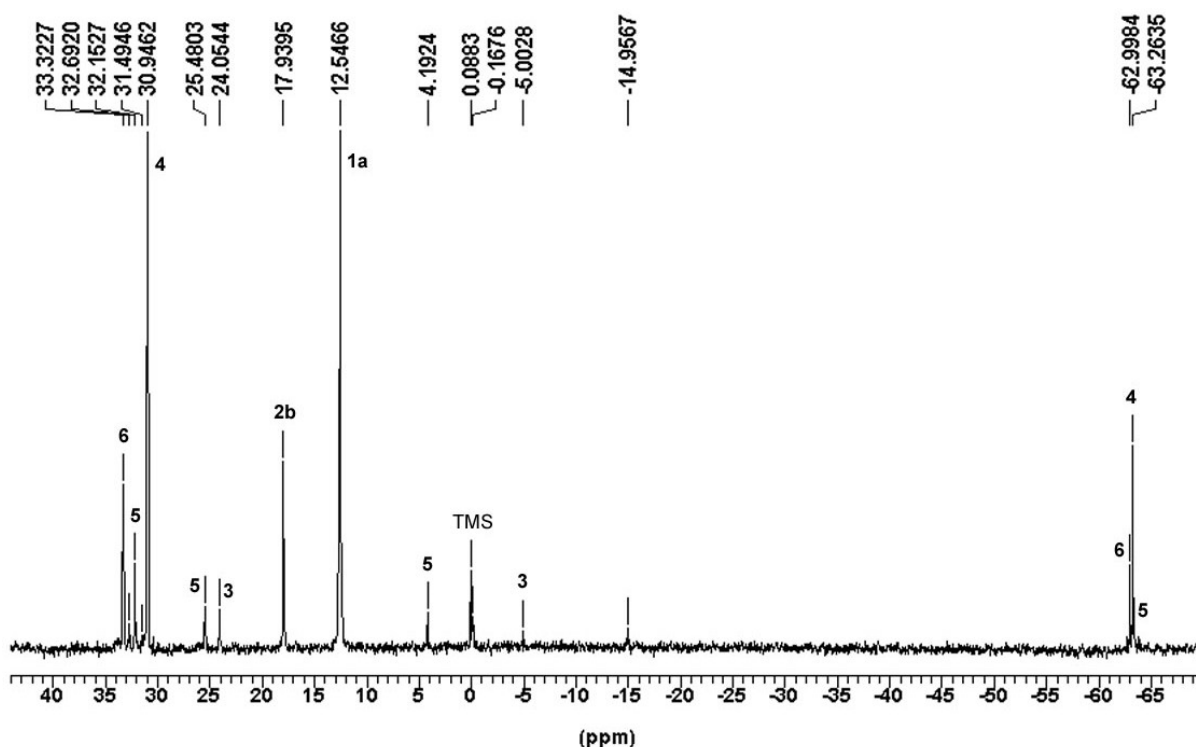


Abb. 11: ^{29}Si -NMR-Spektrum der CH_3CN -armen Phase aus der Umsetzung von **2b** mit TDAE in CH_3CN nach Wärmebehandlung

Beim Vergleich der Umsetzungen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel (siehe Abb. 12), ist zu bemerken, daß mit zunehmender Lösungsmittelpolarität der Anteil an höheren Oligosilanen (**3** – **6**) und synchron gebildetem MeSiCl_3 **1a** steigt. Parallel dazu sinkt, wie zu erwarten, der Anteil des Disilans **2b** in der Reaktionsmischung.

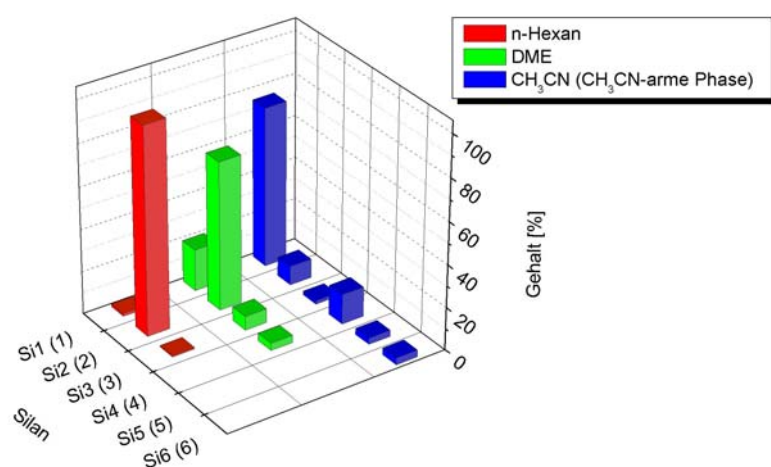


Abb. 12:

Zusammensetzung der Reaktionsmischungen aus **2b** und TDAE in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln (nach 2 h Erhitzen bei Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels)

4.2.1 UV/VIS-Spektren der Reaktionsprodukte zwischen Disilanen und TDAE

Aufgrund der beobachteten Farbänderung der Reaktionsmischungen jeweils nach Zugabe des elektronenreichen Alkens TDAE zum gelösten Disilan **2b** wurden UV/VIS-Untersuchungen in einem unpolaren Solvens (n-Hexan) bzw. einem polaren aprotischen Lösungsmittel (Acetonitril) durchgeführt, um eine eventuelle Charge-Transfer-Wechselwirkung der Edukte unter Variation der Polarität des verwendeten Lösungsmittels in der Mischung zu erfassen. In Tabelle 3 sind zum Vergleich die Literaturdaten der Absorptionsmaxima der verschiedenen Spezies TDAE^0 , TDAE^{++} und TDAE^{2+} und eigene Messergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3: Gegenüberstellung publizierter Absorptionsmaxima von TDAE, TDAE^{++} und TDAE^{2+} und der Ergebnisse eigener Untersuchungen

	λ_{max} [nm]			Lösungsmittel	Literatur
TDAE^0	221	270		n-Decan	[203]
		268		n-Heptan, CH_3CN , THF	[204]
TDAE^{++}		285	383	Ethanol	[204]
			385	CH_3CN , DMF	[205]
TDAE^{2+}	205	273		H_2O	[206]
		275		Ethanol	[204]
<i>eigene Ergebnisse:</i>					
0.005 M TDAE	220	269		n-Hexan	
0.0005 M TDAE + 0.0025 M 2b	212	222	269	n-Hexan	
0.005 M TDAE	200	268	384	CH_3CN	
0.005 M TDAE + 0.025 M 2b	207	266		CH_3CN	

Abb. 13 zeigt die UV/VIS-Spektren der Ausgangskomponenten und der Mischung beider in n-Hexan. Die gefundenen Maxima für das neutrale TDAE-Molekül stimmen

[203] C. A. Heller, A. N. Fletcher, J. Phys. Chem. 69 (1965) 3313.

[204] M. Hori, K. Kimura, H. Tsubomura, Spectrochim. Acta, Part A 24A (1968) 1397.

[205] K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 2101.

[206] N. Wiberg, J. W. Buchler, Chem. Ber. 96 (1963) 3223.

gut mit den Literaturwerten überein (siehe Tab. 3). Im Spektrum der Mischung findet man die Lage der Maxima beider Edukte unverändert. Allerdings sind in der Mischung die Intensitäten der Maxima des TDAE bei niedrigerer Konzentration (0.0005 mol/l TDAE) deutlich vergrößert. Die Intensität der Absorptionsbande des verwendeten 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilans ($\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ nm}$) dagegen ist trotz einer 1 : 10 – Verdünnung, verglichen mit dem reinen Disilan **2b**, unverändert.

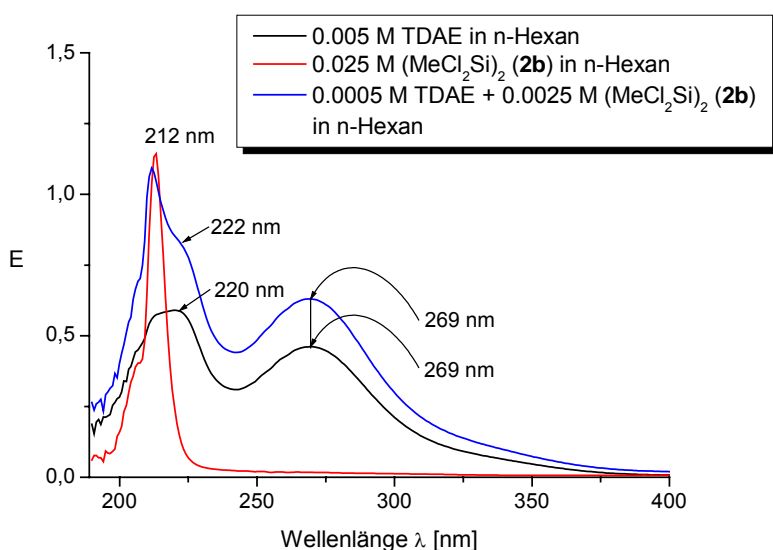


Abb. 13:

UV/VIS-Spektren der Edukte TDAE und 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** und deren Mischung in n-Hexan (Meßbedingungen: 25 °C, 1 cm Suprasil-Quarzküvette)

Parallel zu den Disproportionierungsversuchen wurden auch UV/VIS-Messungen in Acetonitril durchgeführt, Abb. 14.

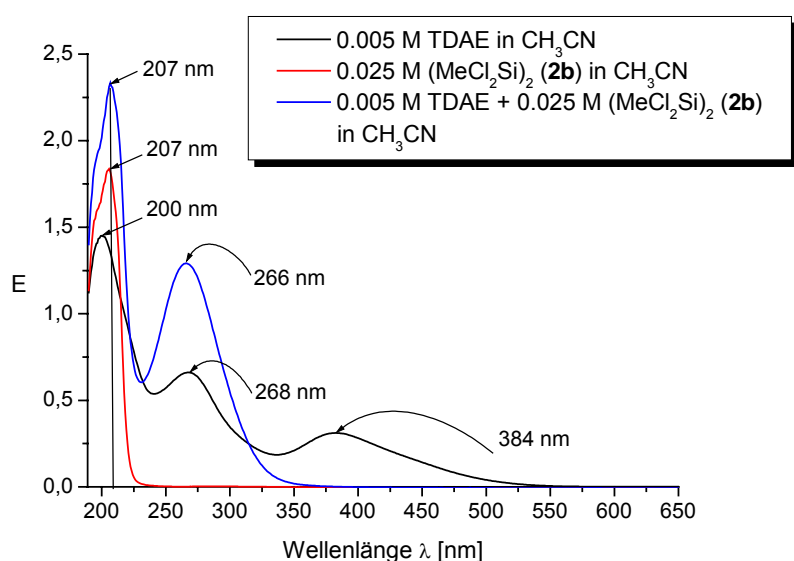


Abb. 14:

UV/VIS-Spektren der Edukte TDAE und 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** und deren Mischung in CH_3CN (Meßbedingungen: 25 °C, 1 cm Suprasil-Quarzküvette)

Das Spektrum von TDAE in Acetonitril zeigt, anders als bisher publiziert ^[203,204], drei Maxima ($\lambda^1_{\max} = 200 \text{ nm}$, $\lambda^2_{\max} = 268 \text{ nm}$, $\lambda^3_{\max} = 384 \text{ nm}$). Sie lassen sich dem $\text{TDAE}^{+\bullet}$ neben TDAE und / oder dem TDAE^{2+} -Dikation zuordnen. Die eigenen Ergebnisse sind so zu interpretieren, daß sich in Acetonitril das Dikation neben eingesetztem TDAE gebildet hat. Beide können gemäß Gl. 4.2.1.1. unter Komproportionierung zum Radikalkation $\text{TDAE}^{+\bullet}$ reagieren ^[205].



Die für TDAE und TDAE^{2+} gefundenen ähnlichen Lagen der Absorptionsbanden werden durch die HMO-Berechnungen anderer Autoren ^[194,195,207] gestützt (Abb. 15).

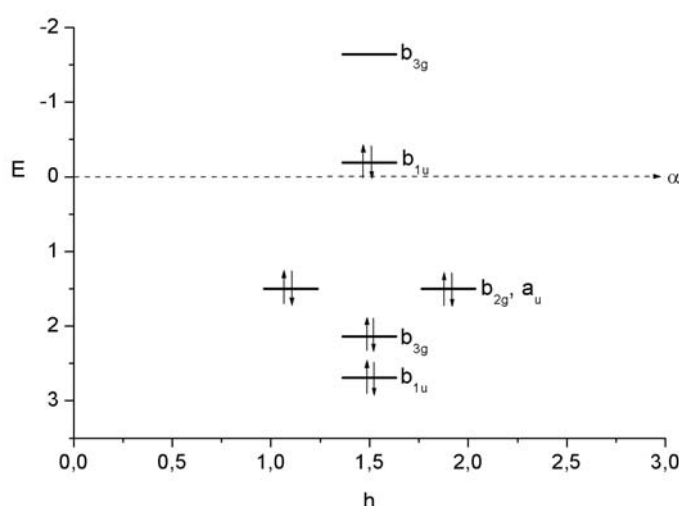


Abb. 15:

Energieniveauschema von TDAE basierend auf den HMO-Berechnungen von Wiberg ^[207]

Sie zeigten, daß zwei Elektronen des TDAE ein energiereiches, antibindendes Molekülorbital (b_{1u}) besetzen, und daher unter Erzeugung des Radikal- bzw. Dikations leicht abgegeben werden. Außerdem ist ersichtlich, daß die Übergänge $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ bzw. $b_{2g} \rightarrow b_{1u}$ zu ähnlichen Lagen der Absorptionsbanden für TDAE bzw. TDAE^{2+} führen sollten. Dies wird durch die bereits publizierten Daten bestätigt (Tabelle 3).

Charge-Transfer-Banden wurden aber auch bei hohen Konzentrationen beider Edukte weder in polaren noch in unpolaren Lösungsmitteln gefunden.

^[207] N. Wiberg, Angew. Chem. 80 (1968) 809.

4.2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA)

Bei den Umsetzungen in n-Hexan und DME wird neben den oben beschriebenen im verwendeten Solvens löslichen Produkten ein rot gefärbter Niederschlag abgeschieden, der in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich und extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindlich ist. Die Verwendung einer 9 : 1 - Mischung aus dem Disilan **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** führte ebenfalls zur Bildung eines roten Niederschlags. In diesem Fall konnten nach längerer Standzeit einer DME-Lösung auch geeignete Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung **3a** kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2/c. Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel von **3a** sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

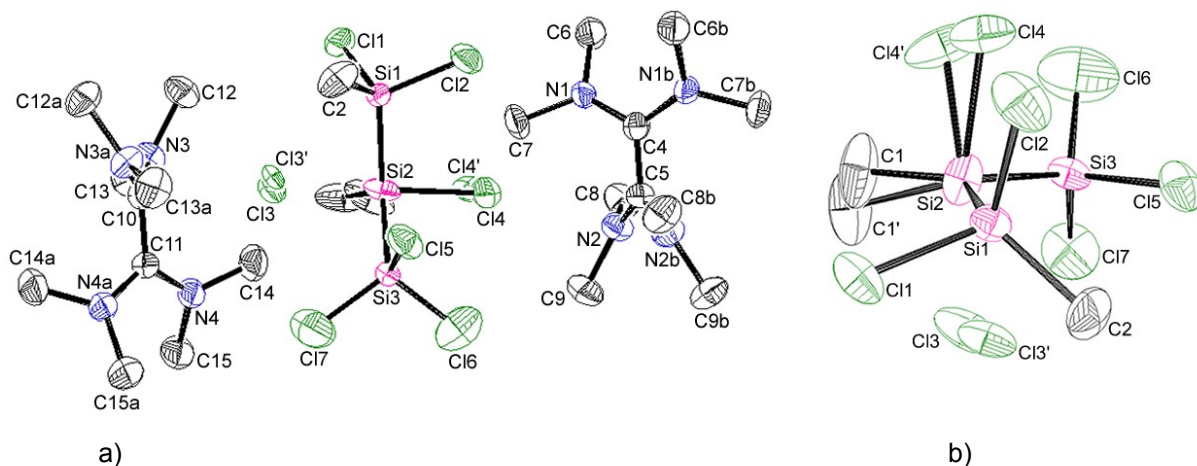


Abb. 16: ORTEP-Darstellung von a) $[\text{TDAE}]^{++} [\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2\text{-SiCl}_3]^-$ (**3a**) bzw. b) der anionischen Einheit der Verbindung **3a** (die Darstellung erfolgte ohne H-Atome, die Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt) ^[208]

Die kristallographischen Daten der Verbindung $[\text{TDAE}]^{++} [\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2\text{-SiCl}_3]^-$ (**3a**) sind dem kristallographischen Anhang (Tab.25, S. 132) zu entnehmen.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Hälften des $[\text{TDAE}]^{++}$ -Radikalkations, woraus zwei kristallographisch voneinander unabhängige Kationen, jedes mit C_2 -Symmetrie resultieren. Das Anion besteht aus dem Trisilanid $[\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2\text{-SiCl}_3]^-$, d.h. am mittleren Si-Atom Si2 ist ein zusätzliches Chloridion und damit dieses Si-Atom fünffach koordiniert (Abb. 16). Eine Fehlordnung der Chlor- und Methyl-

^[208] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. G. Rheinwald, TU Chemnitz, AG Prof. Lang

Substituenten am mittelständigen Si-Atom Si2 erschwerte die Verfeinerung der Struktur. Für diese wurden zwei alternative Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 63.5 zu 36.5 % modelliert. Die Geometrie der Trisilanid-Einheit kann als verzerrte trigonale Bipyramide angesehen werden, wobei die Bindungslängen und -winkel unter Beachtung der Fehlordnung betrachtet werden müssen. In Abb. 16 b) läßt sich gut erkennen, daß Si2 in den axialen Positionen mit zwei Chlor-Atomen und in äquatorialer Position durch zwei Silyl- und einem Methyl-Substituenten verknüpft ist.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel von **3a** ^[209]

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Si1-Si2	2.326(2)	Cl1-Si1-Cl2	103.66(10)	Cl5-Si3-Si2	105.47(9)
Si1-C2	1.892(6)	C2-Si1-Cl1	108.1(2)	Cl6-Si3-Si2	114.38(16)
Si1-Cl1	2.079(2)	C2-Si1-Cl2	105.6(2)	Cl7-Si3-Si2	117.97(12)
Si1-Cl2	2.081(3)	C2-Si1-Si2	120.9(3)	Cl5-Si3-Cl6	105.19(15)
Si2-C1	1.80(4)	Cl1-Si1-Si2	106.01(9)	Cl5-Si3-Cl7	106.75(13)
Si2-C1'	2.04(6)	Cl2-Si1-Si2	111.27(10)	Cl6-Si3-Cl7	106.12(16)
Si2-Cl3	2.498(13)	Si1-Si2-Si3	118.15(9)		
Si2-Cl3'	2.583(15)	C1-Si2-Cl3	93.8(10)	N1-C4-C5	120.5(3)
Si2-Cl4	2.328(9)	C1'-Si2-Cl3'	84.8(20)	N2-C5-C4	120.2(3)
Si2-Cl4'	2.140(20)	C1-Si2-Cl4	95.7(11)	N1-C4-N1b	119.0(7)
Si2-Si3	2.325(2)	C1'-Si2-Cl4'	98.8(18)	N2-C5-N2b	119.6(7)
Si3-Cl5	2.079(3)	Cl3-Si2-Cl4	170.2(4)	N3-C10-C11	121.0(3)
Si3-Cl6	2.008(3)	Cl3'-Si2-Cl4'	172.6(4)	N4-C11-C10	120.8(4)
Si3-Cl7	2.021(3)	C1-Si2-Si1	120.1(13)	N3-C10-N3a	117.9(7)
		C1'-Si2-Si1	116.1(16)	N4-C11-N4a	118.5(7)
C4-C5	1.416(10)	Cl3-Si2-Si1	82.4(6)		
N1-C4	1.353(6)	Cl3'-Si2-Si1	73.6(5)		
N2-C5	1.365(6)	Cl4-Si2-Si1	94.7(3)		
C10-C11	1.408(11)	Cl4'-Si2-Si1	99.0(5)		
N3-C10	1.367(6)	C1-Si2-Si3	121.0(12)		
N4-C11	1.363(6)	C1'-Si2-Si3	118.9(20)		
		Cl3-Si2-Si3	85.4(3)		
Diederwinkel [°]		Cl3'-Si2-Si3	85.3(4)		
N1-C4-C5-N2	36.2(3)	Cl4-Si2-Si3	87.8(3)		
N3-C10-C11-N4	37.1(3)	Cl4'-Si2-Si3	98.4(12)		

^[209] Die mit einem Apostroph gekennzeichneten Atome C1, Cl3 und Cl4 haben einen Besetzungsfaktor von 36.5 %, die ohne Apostroph haben einen Besetzungsfaktor von 63.5 %

Bisher ist nur ein weiteres Beispiel für ein anionisches Chlorooligosilan bekannt. Wie in Kapitel 2.2.2. beschrieben, gelang Boudjouk et al. ^[24] die Darstellung eines perchlorierten Cyclohexasilanringes $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, der zusätzlich jeweils ober- und unterhalb der Ringebene ein Chloridion mit gleichen Si-Cl Abständen koordiniert. Der für das $[\text{TDAE}]^{+}$ -Radikalkation in **3a** gefundene C-C-Bindungsabstand (C4-C5: 1.416(10) Å, C10-C11: 1.408(11) Å) zeigt gute Übereinstimmung mit dem von Hino et al. ^[210] berechneten Wert (1.337 Å in TDAE^0 , 1.417 Å in TDAE^{+} and 1.539 Å in TDAE^{2+}). Ein weiteres geometrisches Indiz für die Bildung des Mono- bzw. Dikations ist der $\text{N}_2\text{-C-C-N}_2$ -Diederwinkel. Die gegenseitige Abstoßung der voluminösen Methylgruppen bewirkt im neutralen TDAE einen von 0 ° abweichenden Wert. Bock et al. ^[196] bestimmten mittels Einkristallstrukturanalyse für diesen einen Wert von 28 °. In Verbindung **3a** wurde für diesen Diederwinkel ein Wert von 36.2(3) ° (N1-C4-C5-N2) bzw. 37.1(3) ° (N3-C10-C11-N4) gefunden. Dieser Wert zeigt auch eine gute Übereinstimmung mit dem von Tanaka et al. ^[211] berechneten Diederwinkel für TDAE^{+} (33.9 °). Er liegt, wie zu erwarten, zwischen dem Diederwinkel des neutralen TDAE (16.1 °) und dem des Dikations TDAE^{2+} (71.8 °).

Auch die unter 4.2. beschriebene Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** und TDAE in Acetonitril führte zur Ausbildung von Kristallen, allerdings erst nach längerem Stehen der Reaktionsmischung. Sie waren, im Gegensatz zur Umsetzung in unpolaren Lösungsmitteln farblos und inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Die erhaltene Verbindung **3c** kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle im orthorhombischen Kristallsystem $\text{Pna } 2_1$ (Abb. 17). Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die kristallographischen Daten der Verbindung **3c** können dem kristallographischen Anhang (Tab. 25, S. 132) entnommen werden.

^[210] S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, K. Tanaka, T. Sato, T. Yamabe, K. Yoshizawa, K. Okahara, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 4346.

^[211] K. Tanaka, T. Sato, T. Yamabe, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3980.

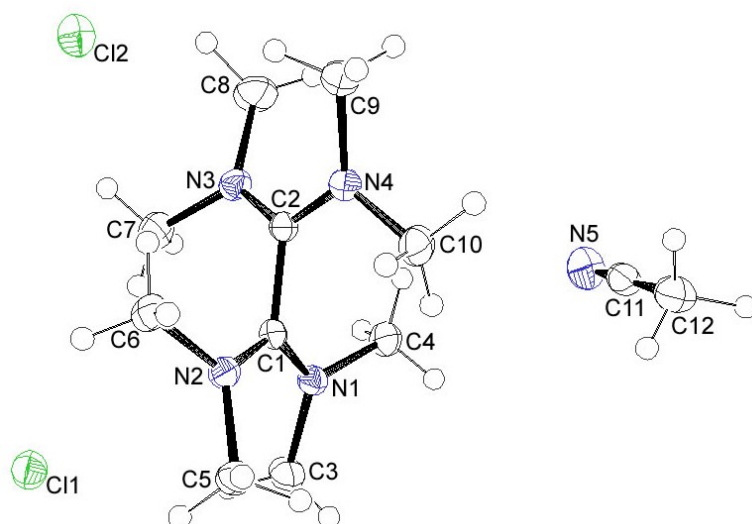


Abb. 17: ORTEP-Darstellung der Verbindung $[TDAE]Cl_2 \cdot MeCN$ (**3c**) (die Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt) ^[212]

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel von **3c**

Bindungsabstände [Å]			
C1-C2	1.502(2)	N3-C2	1.317(2)
N1-C1	1.323(2)	N4-C2	1.326(2)
N2-C1	1.317(2)		
Bindungswinkel [°]			
N1-C1-C2	116.12(14)	N3-C2-C1	116.83(13)
N2-C1-C2	116.85(14)	N4-C2-C1	116.50(13)
Diederwinkel [°]			
N1-C1-C2-N3	71.2(2)	N2-C1-C2-N4	72.0(2)

Die Kristallstrukturanalyse von Verbindung **3c** identifiziert das $TDAE^{2+}$ -Dikation und zwei isolierte Chloridionen. Außerdem befindet sich ein Acetonitril-Molekül pro Dikation in der Zelle. Die gefundenen Diederwinkel N-C-C-N ($71.2(2)^\circ$ bzw. $72.0(2)^\circ$) liegen ebenso, wie der C(1)-C(2)-Bindungsabstand von $1.502(2) \text{ Å}$ in einem ähnlichen Bereich, wie die berechneten Werte anderer Arbeitskreise (N-C-C-N: $71,865^\circ$ ^[211], C-C: 1.539 Å ^[210]). Auch der Vergleich mit experimentell bestimmten Werten für diese Abstände und Winkel anderer $TDAE^{2+}$ -Verbindungen zeigt gute

^[212] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. G. Rheinwald, TU Chemnitz, AG Prof. Lang

Übereinstimmung: [TDAE]Cl₂ · 2H₂O (C-C: 1.52 Å, N-C-C-N: 76 °), [TDAE]Br₂ · 2H₂O (C-C: 1.51 Å, N-C-C-N: 67 °) ^[213], [TDAE](PF₆)₂ (C-C: 1.511 Å, N-C-C-N: 72 °) ^[214], [TDAE][TCNE]₂ (C-C: 1.513 Å, N-C-C-N: 61.5 °) ^[215], [TDAE][TCNE] (C-C: 1.516 Å, N-C-C-N: 71.3 °), [TDAE][TCNQ]₂ (C-C: 1.515 Å, N-C-C-N: 63.9 °) ^[216] und [TDAE](SCF₃)₂ ^[217].

Offensichtlich wurden bei der Umsetzung von **2b** mit TDAE in Acetonitril zwei Elektronen vom Elektronendonator TDAE auf das Disilan übertragen und Chloridionen vom Disilan abgespalten. Das im Vergleich zu n-Hexan (DK: 1.88 ^[218]) bzw. DME (DK: 7.2 ^[218]) polarere Lösungsmittel Acetonitril (DK: 38.0 ^[219], 37.5 ^[218]) begünstigt offenbar die Übertragung beider Elektronen auf das Disilan und damit die Bildung des stabileren Dikations TDAE²⁺.

4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die aus der oben beschriebenen Reaktion von TDAE und der 9 : 1 - Mischung aus dem Disilan **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** in Hexan bzw. DME erhaltenen Kristalle wurden auch mittels ¹³C- und ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Im ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 18 a) sind drei verschiedene Strukturgruppen zu erkennen. Die SiCH₃-Gruppen erscheinen bei 9.0 bzw. 13.4 ppm und liegen in dem für diese Gruppierung typischen Bereich. Die zum TDAE²⁺ gehörenden N(CH₃)₂- und C=C-Signale sind tieffeldverschoben (δ_C = 45.0, 156.5 ppm) und stark verbreitert, verglichen mit denen von TDAE⁰ (δ_C = 41.0 und 131.2 ppm). Dieses Verhalten ist der radikalischen Natur der gebildeten TDAE²⁺-Spezies zuzuschreiben. Die Beobachtung dieser Gruppierungen ist nur durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das ganze Radikalkation und der dadurch geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Kohlenstoffatomen erklärbar.

^[213] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, Angew. Chem. 101 (1989) 1715.

^[214] K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H.A. Staab, Angew. Chem. 102 (1990) 183.

^[215] M.T. Johnson, C.F. Campana, B.M. Foxman, W. Desmarais, M.J. Vela, J.S. Miller, Chem. Eur. J. 6 (2000) 1805.

^[216] J.R. Fox, B.M. Foxman, D. Guarrera, J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.H. Reis, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1627.

^[217] A. Kolomeitsev, M. Medebielle, P. Kirsch, E. Lork, G.-V. Roschenthaler, Perkin 1 (2000) 2183.

^[218] C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Vol. 3, VCH, Weinheim (1979) 270-272.

^[219] V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer-Verlag, Wien (1968) 19.

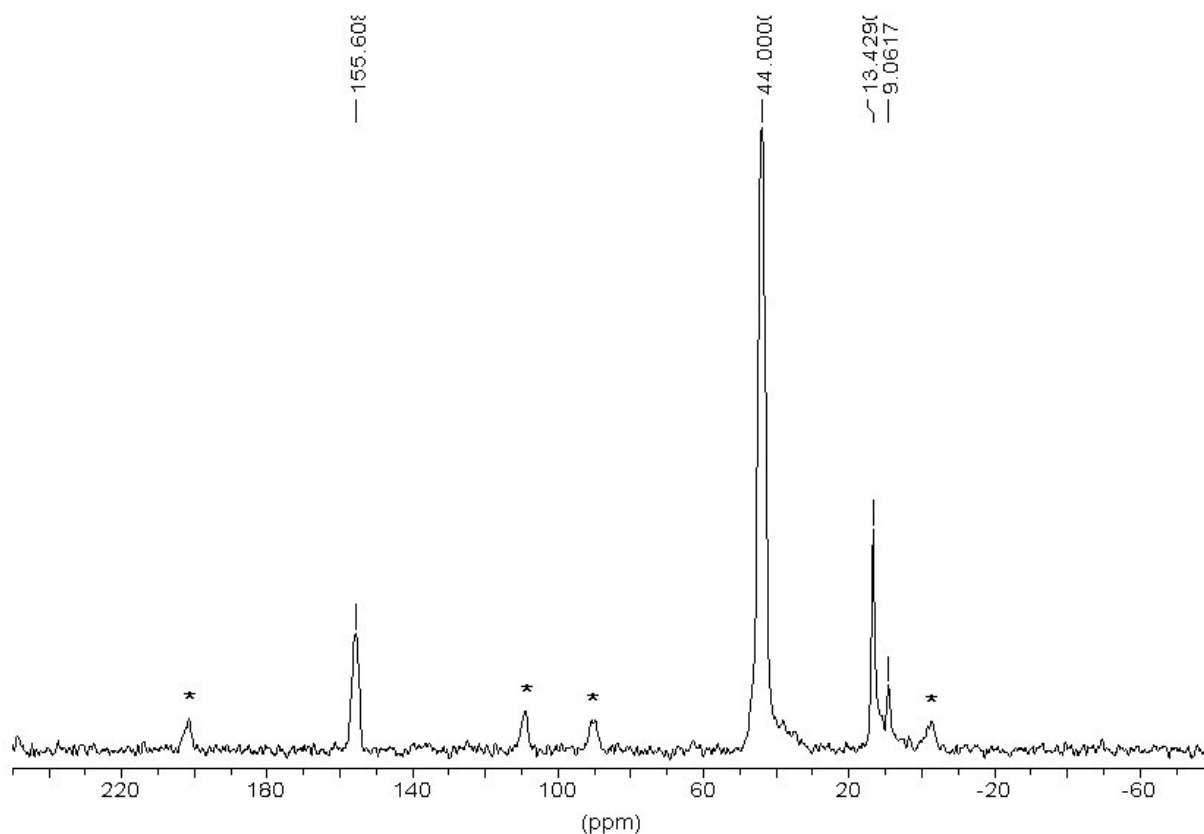


Abb. 18 a: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **3a** / **b** (die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern markiert)

Die Zuordnungen der ^{29}Si - und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR chemische Verschiebungen der TDAE-Salze der Trisilane **3a** / **b**

Verbindung	$\delta (^{13}\text{C})$ [ppm]		$\delta (^{29}\text{Si})$ [ppm]	
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}-\text{C}(\text{NMe}_2)_2]^{+*}$	SiMe:	9.0, 13.4	A:	30.5
$[\text{Cl}_2\text{MeSi}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}\text{MeCl}_2-\text{Si}^{\text{C}}\text{Cl}_3]^-$	NMe ₂ :	44.0	B:	-75.6
(3a)	CC:	155.6	C:	16.5
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}-\text{C}(\text{NMe}_2)_2]^{+*}$	SiMe:	9.0, 13.4	A:	33.9 / 38.9
$[\text{Cl}_2\text{MeSi}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}\text{MeCl}_2-\text{Si}^{\text{A}}\text{MeCl}_2]^-$	NMe ₂ :	44.0	B:	-56.3
(3b)	CC:	155.6		

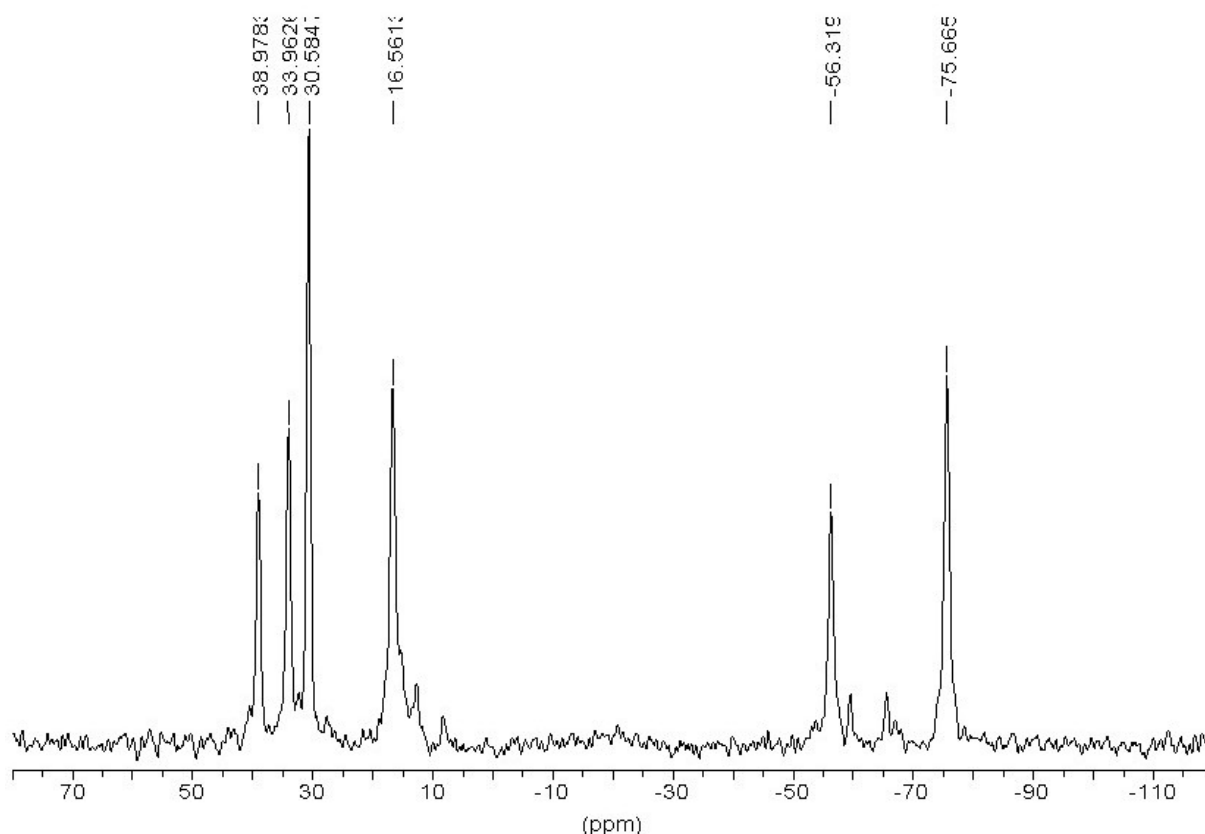


Abb. 18 b: ^{29}Si -CP-MAS-NMR Spektrum von **3a** / **b**

Das ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt 6 Linien (Abb. 18 b). Drei Signale liegen im für MeCl_2Si -Einheiten typischen Bereich. Die Resonanz bei $\delta \approx 16$ ppm wird der Trichlorosilyl-Gruppierung in **3a** zugeordnet. Die Signale der zentralen Si-Atome erscheinen im Bereich für fünffachkoordinierte Si-Atome ($\delta \approx -56$ bzw. -75 ppm) und sind stark hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Trisilanen ohne Hyperkoordination [$\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})_2$ ($\delta_{\text{Si}} = -4.9$ (A), 23.8 ppm (B) ^[12]) und $\text{Cl}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{-Si}^{\text{B}}\text{ClMe-Si}^{\text{C}}\text{Cl}_2\text{Me}$ ($\delta_{\text{Si}} = 5.9$ (A), -4.7 (B) und 21.9 ppm (C) ^[220])]. Allerdings, während die mittleren Si-Atome der meisten Trisilane ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen, ist hier das Signal für das fünffachkoordinierte Si-Atom in **3a** ≈ 20 ppm hochfeldverschoben, verglichen mit dem zentralen Si-Atom in **3b**. Begründet wird diese Hochfeldverschiebung durch die erhöhte Akzeptorstärke am zentralen Siliciumatom aufgrund höherer Chlorofunktionalisierung an den terminalen Si-Atomen.

^[220] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, Main Group Met. Chem. 22 (1999) 19.

Für die Verbindung $[\text{TDAE}]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3c**) wurde sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 19) eine Aufspaltung der chemischen Verschiebung der Dimethylaminogruppierung beobachtet.

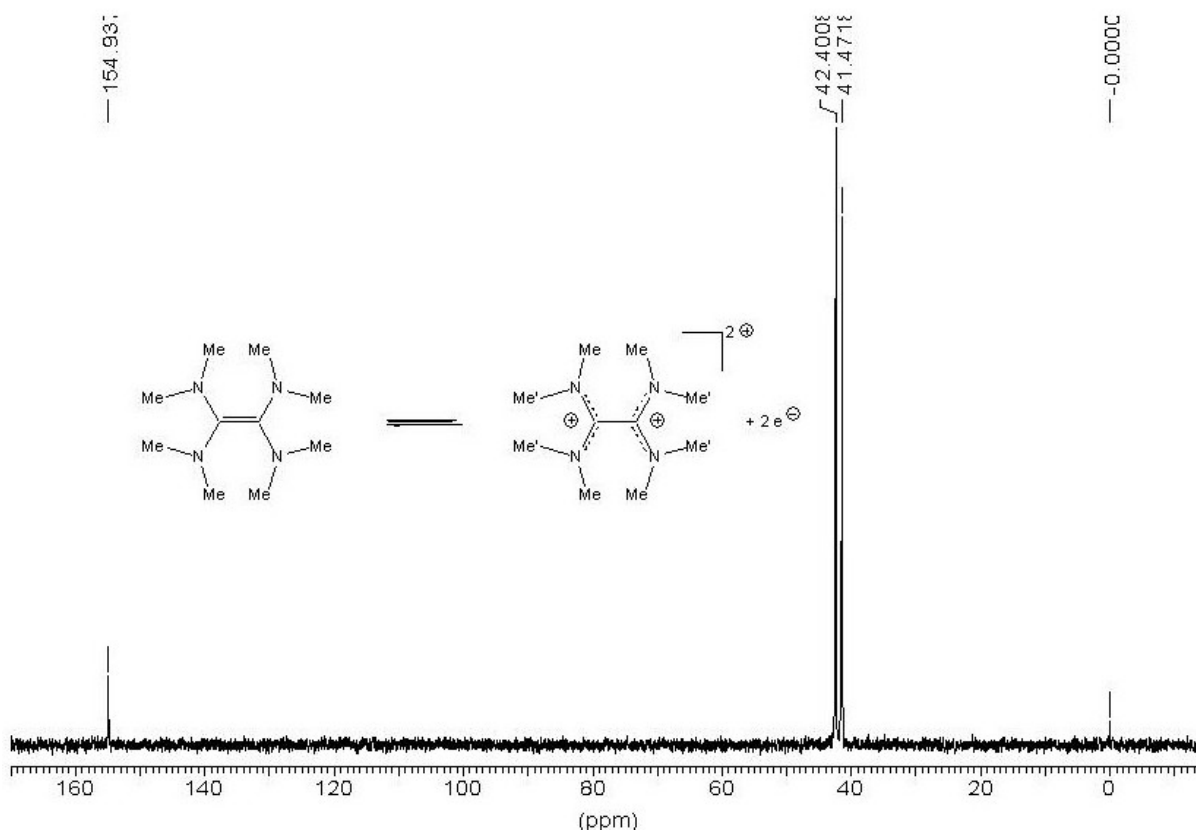


Abb. 19: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3c** (Lösungsmittel: CD_3CN , Standard: TMS)

Diese Aufspaltung bestätigt das Fehlen eines Symmetriezentrums im Molekül und schließt damit völlige Koplanarität des $\text{N}_2\text{C-CN}_2$ -Gerüsts aus. Wie schon aus der RKSA der Verbindung **3c** ersichtlich ist, hat sich bei der Bildung des TDAE^{2+} -Dikations der Schwerpunkt der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsanteile auf die CN_2 -Gruppierungen verschoben. Dies wird auch durch die im Vergleich zum TDAE^0 (C-N : 1.399(2) - 1.408(3) Å ^[196], 1.428, 1.406 Å ^[210]) bzw. TDAE^{+} (C-N : 1.357, 1.358 Å ^[210]) verkürzten CN -Bindungsabstände bestätigt (siehe Tabelle 5). Offenbar wird dadurch die Rotation der Dimethylaminogruppierungen um die CN -Bindung so stark eingeschränkt, daß daraus zwei konformativ unterschiedliche Methylgruppen in den Me_2N -Substituenten im TDAE^{2+} resultieren, die sowohl im ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum verschiedene chemische Verschiebungen zeigen.

Desweiteren bewirkt die Verschiebung der Doppelbindungsanteile auf die CN -Gruppierung eine Verlängerung des $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsabstandes in **3c** auf

1.502(2) Å (TDAE⁰: 1.351(2) Å^[196], 1.337 Å^[210]; TDAE⁺: 1.417 Å^[210]). Dies äußert sich sowohl im ¹³C- als auch im ¹⁵N-NMR-Spektrum in tieffeldverschobenen chemischen Verschiebungen, verglichen mit denen des TDAE⁰ (TDAE⁰: ¹³C_{δC=C} = 131.2 ppm, ¹⁵N_{δNMe2} = -352 ppm; TDAE²⁺: ¹³C_{δC=C} = 154.9 ppm, ¹⁵N_{δNMe2} = -262 ppm).

4.2.4 ESR-spektroskopische Ergebnisse

Das ungepaarte Elektron im TDAE⁺-Radikalkation bewirkt paramagnetisches Verhalten, das mittels ESR-Spektroskopie detektiert werden kann. Sowohl das Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 20) als auch der Kristalle **3a** / **b** zeigt ein stark aufgespaltenes Signal mit einem g-Faktor von 2.006.

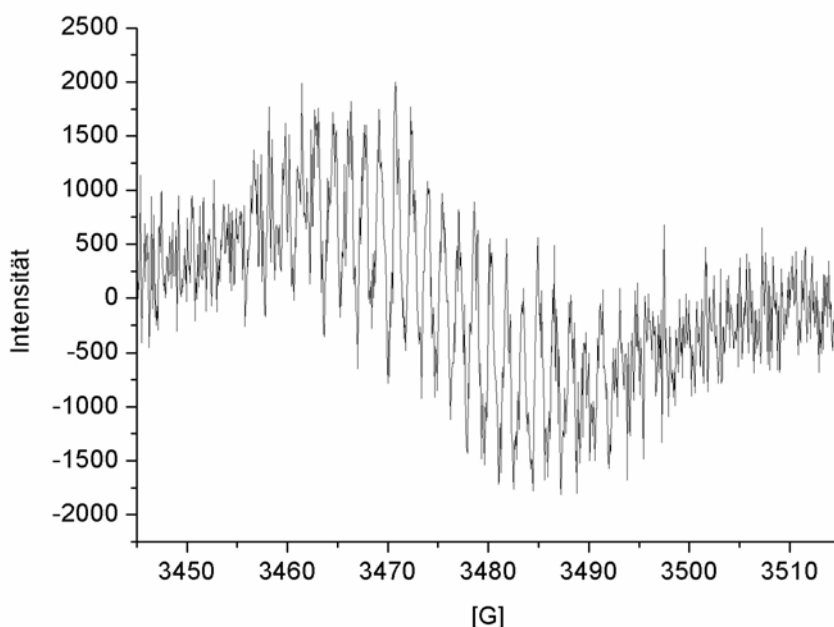


Abb. 20:
ESR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung der 9 : 1 - Mischung von **2b** und **2c** mit TDAE in n-Hexan

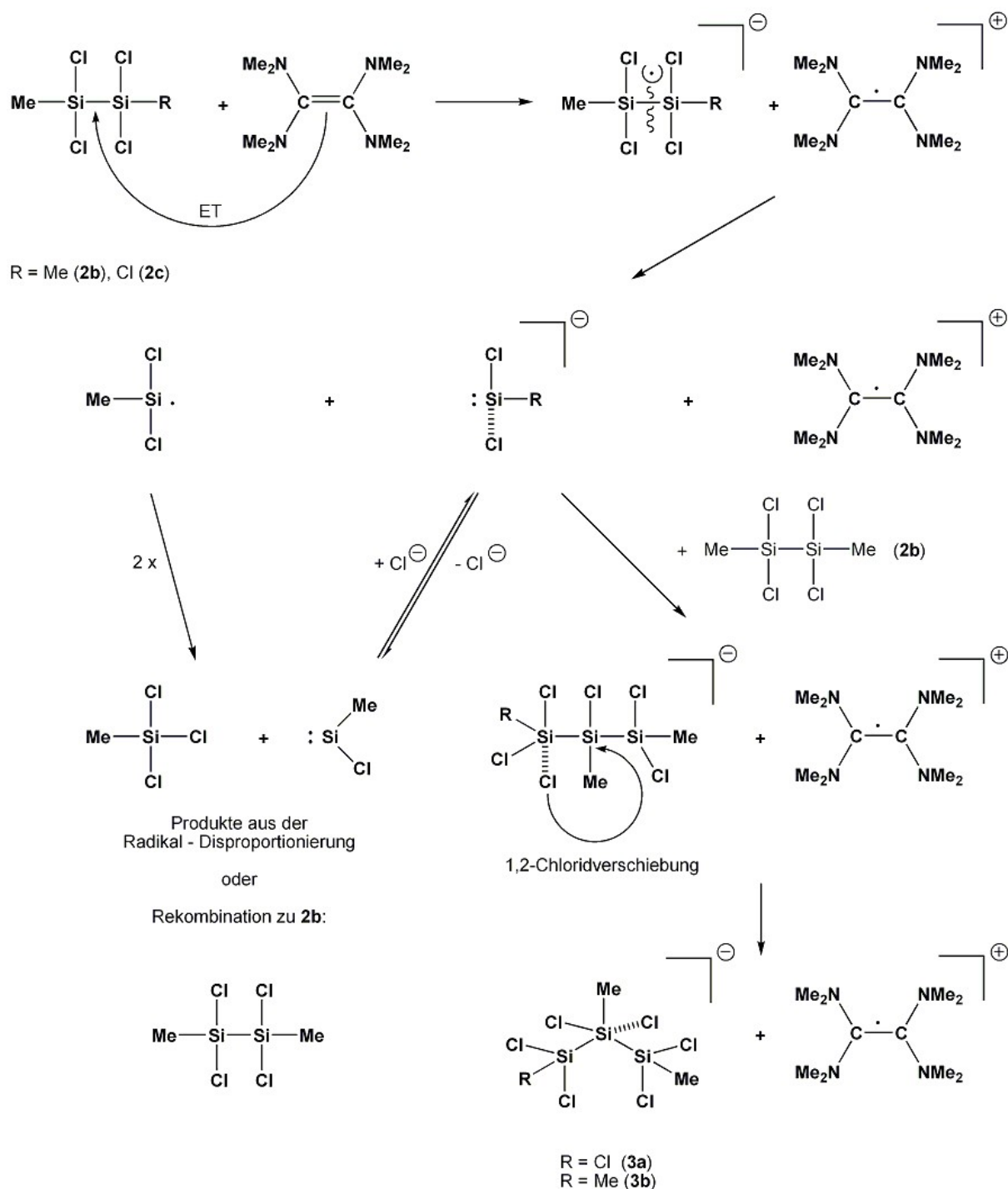
Aufgrund der ¹H- und ¹⁴N-Kopplung kann eine Aufspaltung in 1521 Linien erwartet werden. Aber ähnlich wie in den Arbeiten von Kuwata und Geske^[205] bzw. Fujitsuka et al.^[221] wurde auch bei diesen Untersuchungen nur eine teilweise Auflösung des Signals erhalten.

Wegen der abgeschlossenen Elektronenschalen im TDAE²⁺-Dikation zeigt die Verbindung **3c**, im Gegensatz zu **3a** / **b** diamagnetisches Verhalten. Erwartungsgemäß konnte kein ESR-Signal detektiert werden.

^[221] M. Fujitsuka, C. Luo, O. Ito, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 445.

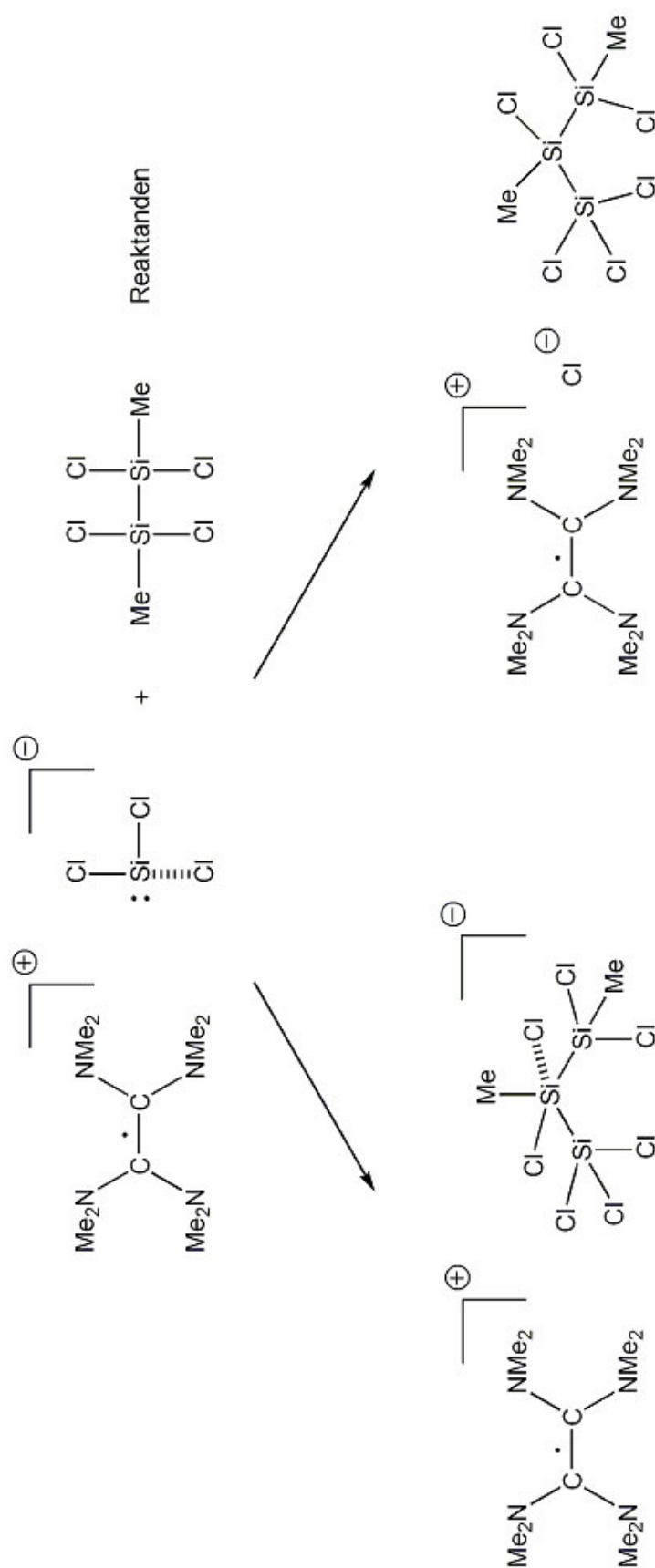
4.2.5 Mechanismus-Vorschlag für die Reaktion von 1,1,2,2-Tetrachloro-dimethyldisilan und Pentachloromethyldisilan mit TDAE

Im Falle der Umsetzung chlorierter Disilane mit TDAE fungiert das elektronenreiche Alken als π -Donor für das Disilan. Auf Basis der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen eigenen Ergebnisse ergibt sich ein modifizierter Reaktionsmechanismus für die Reaktion der Disilane 1,1,2,2-Tetrachloro-dimethyldisilan **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** mit TDAE (Schema 9). Danach wird die Reaktion durch einen Elektronen-Transfer-Schritt vom TDAE auf das Disilan initiiert. Das so gebildete TDAE^{•+}-Radikalkation wird durch die voluminösen und elektronenschiebenden Dimethylaminogruppen stabilisiert. Das Disilanradikal-Intermediat kann dann in ein Silylradikal und ein Chlorid-stabilisiertes Silylen zerfallen. Letztgenanntes, das auch als Dichlorosilanid-Anion aufgefaßt werden kann, sollte in die Si-Cl-Bindung eines weiteren Disilan-Moleküls insertieren, wodurch eine Trisilan-Spezies entsteht. Aus einer sich anschließenden 1,2-Chloridverschiebung zum mittleren Si-Atom resultieren dann die reaktiven [TDAE][Trisilane] **3a** (R = Cl) und **3b** (R = Me). Das Silylradikal kann alternativ sowohl einer Disproportionierung in Trichloromethylsilan und das korrespondierende Silylen als auch einer Rekombination unterliegen.



Schema 9: Mechanismus-Vorschlag für die Umsetzung von Chloromethyldisilanen mit TDAE basierend auf den in den vorangegangenen Kapiteln erläuterten Ergebnissen

Gestützt auf die erhaltenen Daten der analytischen Untersuchungen wurde der Vorschlag für den Reaktionsmechanismus vereinfacht (Gl. 4.2.5.1.), um den Prozeß mittels ab-initio-Berechnungen näher analysieren zu können.



Erwartete Produkte, ausgehend von den bisherigen Ergebnissen zur Lewis-Base-katalysierten Disproportionierung

[TDAE][Trisilanid] (3a)

(4.2.5.1.)

Aus dem in Schema 9 angenommenen Reaktionsverlauf wurden die eingesetzten Reaktanden und die, ausgehend von den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen zur LEWIS-BASE-katalysierten Disproportionierung, erwarteten Produkte einzeln optimiert ^[201] und anschließend die ermittelten relativen Gesamtenergien verglichen (Tabelle 7). **3a** wurde, analog zu den vorgeschlagenen Intermediaten in Schema 9, einmal ausgehend von der aus der RKSA ermittelten Geometrie des Trisilanides [Trisilanid]_{RKSA} und außerdem mit einer Startgeometrie ausgehend von einer Fünffachkoordination an einem der terminalen Si-Atome [Trisilanid] optimiert (Abb. 22). Zur Verifizierung der stationären Punkte als lokale Minima wurden anschließend von allen optimierten Geometrien Frequenzrechnungen durchgeführt. Die berechneten Energien der Reaktanden, der erwarteten Produkte und der [TDAE][Trisilanide] sind in Tabelle 7 und Abb. 21 zusammengefaßt. Ausgewählte geometrische Parameter der verschiedenen Übergangszustände sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7: Energien [HF/6-31G(d)] der in Gl. 4.2.5.1. aufgeführten Reaktionsstufen

	Reaktanden	[TDAE][Trisilanid] _{RKSA}	[TDAE][Trisilanid]	erwartete Produkte
E _{total} [H]	-4772.500502	-4772.516207	-4772.516077	-4772.465389
E _{relativ} [kJ/mol]	41.2	0.0	0.3	133.4

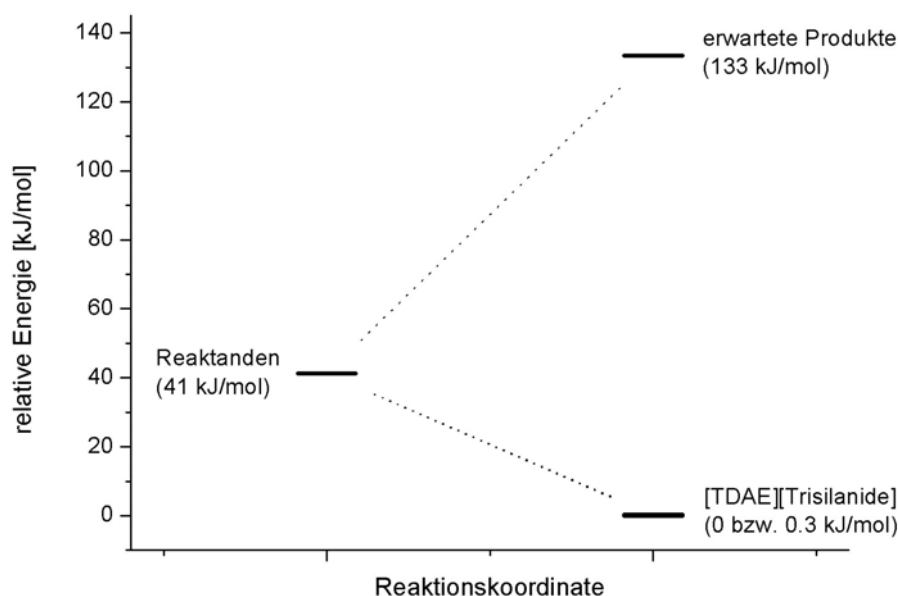


Abb. 21: Reaktionsprofil der in Gl. 4.2.5.1. beschriebenen Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan mit einem Chlorid-stabilisierten Dichlorosilylen und TDAE⁺⁺-Radikalkation

Das in Gl. 4.2.5.1. formulierte Trisilanid wurde von verschiedenen Startpunkten modelliert, wobei sich in beiden Fällen ähnliche Strukturen ergaben. Sie entsprechen dem in der RKSA gefundenen Trisilanid von **3a**. Die angeschlossenen Frequenzrechnungen zeigten, daß in beiden Fällen ein lokales Minimum vorliegt. Beim Vergleich der Energien wird deutlich, daß beide Trisilanid-Spezies gegenüber den angenommenen Reaktanden und den erwarteten Produkten energetisch stark begünstigt sind, Abb. 21.

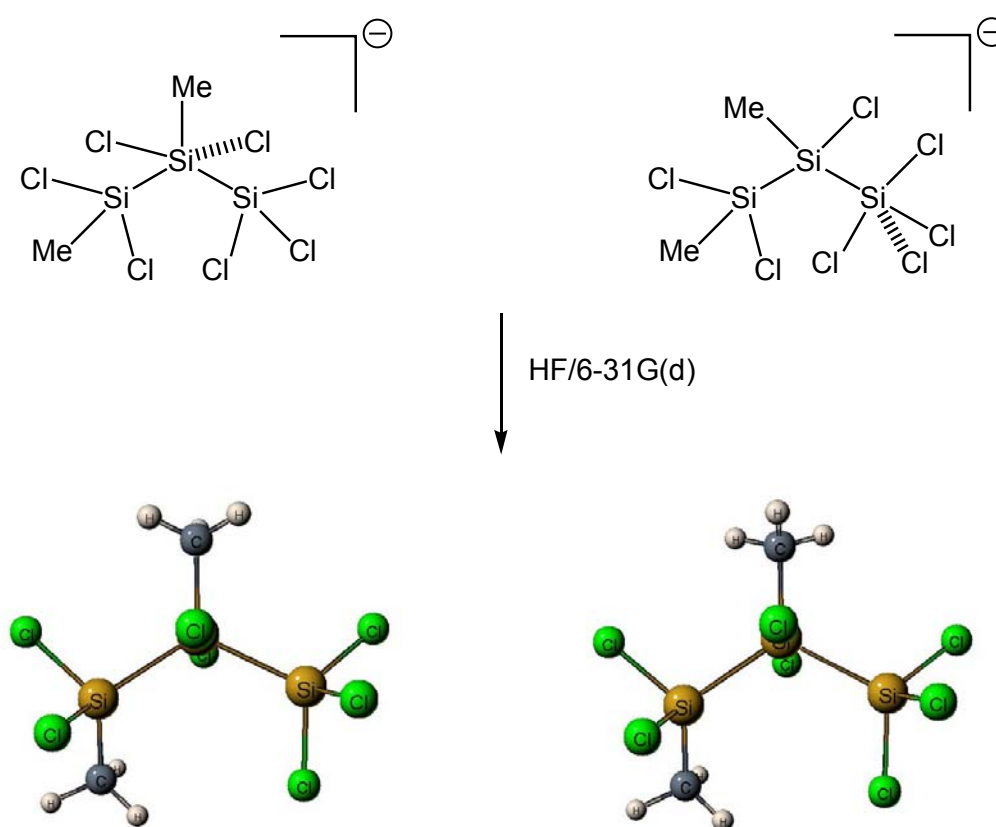


Abb. 22: Startgeometrien und optimierte Strukturen

Tabelle 8: Geometrische Parameter der modellierten Trisilanide

	[Trisilanid] _{RKSA}		[Trisilanid]	
$r_{\text{Si-SiCl}_3}$ [Å]	2.372		2.375	
$r_{\text{Si-SiCl}_2\text{Me}}$ [Å]	2.373		2.374	
$r_{\text{Si-Cl}}$ (zentrales Si) [Å]	2.162		2.174	
	2.805		2.728	
$r_{\text{Si-Cl}}$ (terminale Si) [Å]	2.064	(SiCl ₃)	2.066	(SiCl ₃)
	2.066	(SiCl ₃)	2.068	(SiCl ₃)
	2.088	(SiCl ₃)	2.085	(SiCl ₃)
	2.088	(SiCl ₂ Me)	2.091	(SiCl ₂ Me)
	2.109	(SiCl ₂ Me)	2.105	(SiCl ₂ Me)
$r_{\text{Si-C}}$ (zentrales Si) [Å]	1.887		1.891	
$r_{\text{Si-C}}$ (terminales Si) [Å]	1.872		1.872	
< Si-Si-Si [°]	117.9		117.1	
< Cl-Si-Cl (zentrales Si) [°]	175.0		176.8	
< C-Si-Cl (zentrales Si) [°]	86.3		83.0	
	98.7		100.1	
< Si-Si-Si-Cl [°]	0.9		6.0	
< Cl-Si-C-H [°]	57.0		0.4	

Die von verschiedenen Ausgangspunkten berechneten und in Abb. 22 dargestellten Strukturen zeigen kaum Unterschiede. Die Barrierhöhe zwischen ihnen ist minimal ($\Delta E = 0.3$ kJ/mol, siehe Tabelle 7). Ein Vergleich mit den Daten der RKSA für **3a** zeigt jedoch, daß alle ermittelten Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel, trotz der geringfügigen Abweichungen der beiden Trisilanide untereinander, noch im Bereich der für die fehlgeordnete Struktur gefundenen Werte liegen. So ergibt ein Vergleich von [Trisilanid]_{RKSA} mit [Trisilanid], daß eine Rotation der terminalen Cl₃Si-Gruppierung um die Si-Si-Bindung stattgefunden hat (< Si-Si-Si-Cl: $0.9^\circ \rightarrow 6.0^\circ$). Auch bei der Methylgruppe des zentralen Si-Atoms konnte Rotation um die C-Si-Bindung beobachtet werden (< Cl-Si-C-H: $57.0^\circ \rightarrow 0.4^\circ$). Abschließend ist zu bemerken, daß trotz unterschiedlicher geometrischer Startparameter beide Optimierungen zu ähnlichen Strukturen führen, die der des Trisilanides **3a** sehr ähnlich sind. Das erhaltene Reaktionsprofil bestätigt außerdem die relative Stabilität der isolierten reaktiven Spezies **3a** gegenüber den verwendeten Edukten und erwarteten Produkten.

4.3 Umsetzung von Perchlorooligosilanen mit TDAE

Die Zugabe von TDAE zu sowohl in n-Hexan als auch in DME gelöstem Hexachlorodisilan **2d** führte in beiden Fällen ebenfalls unter Orangefärbung der Lösung zur Ausfällung eines empfindlichen roten Niederschlages **3d**. Direkt nach der Zugabe des TDAE zu Hexachlorodisilan **2d** wurde die Bildung von Tetrachlorosilan **1d** neben geringen Mengen von Tetrakis-(trichlorosilyl)-silan **5a** mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie beobachtet ^[222]. Nach längerer Reaktionszeit konnte jedoch nur noch das Monosilan **1d** detektiert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwar keine Veränderungen der chemischen Verschiebungen des TDAE, jedoch eine starke Linienverbreiterung der Signale ($b_{\text{C}=\text{C}} = 125 \text{ Hz}$, $b_{\text{NMe}_2} = 154 \text{ Hz}$). Dies spricht für eine, zur Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** bzw. der 9 : 1 - Mischung aus den Disilanen **2b** und **2c** mit TDAE, analogen Ausbildung des paramagnetischen TDAE⁺-Radikalkations.

Analog wurde Decachlorocyclopentasilan **2e** mit TDAE umgesetzt. Auch hier konnte eine Verfärbung der Lösung von farblos nach orange und das Ausfallen eines roten Feststoffes **3e** beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen der resultierenden Reaktionslösung indizieren für den ^{13}C -Kern ebenfalls starke Linienverbreiterung der chemischen Verschiebungen des TDAE-Moleküls. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abb. 23) ließ sich die vollständige Umsetzung des eingesetzten $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ **2e** ($\delta_{\text{Si}} = -1.9 \text{ ppm}$ ^[223]) feststellen. Die neben Tetrachlorosilan **1d** gefundenen Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum ließen sich jedoch anhand der Literaturdaten zu Disproportionierungsprodukten perchlorierter Oligosilane keinen bekannten Verbindungen, sondern lediglich Strukturgruppierungen zuordnen. Nach längerer Reaktionszeit wird auch hier nur noch das Signal des Monosilans **1d** gefunden. Es erscheint leicht hochfeldverschoben, verglichen mit den aus der Literatur bekannten Daten ($\delta_{\text{Si}} = -18.45 \text{ ppm}$ ^[222]). Dies wird einer Koordination des Lösungsmittels DME zugeschrieben.

^[222] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, Z. Naturforsch. 35b (1989) 35.

^[223] U. Pöschl, K. Hassler, Organometallics 15 (1996) 3238.

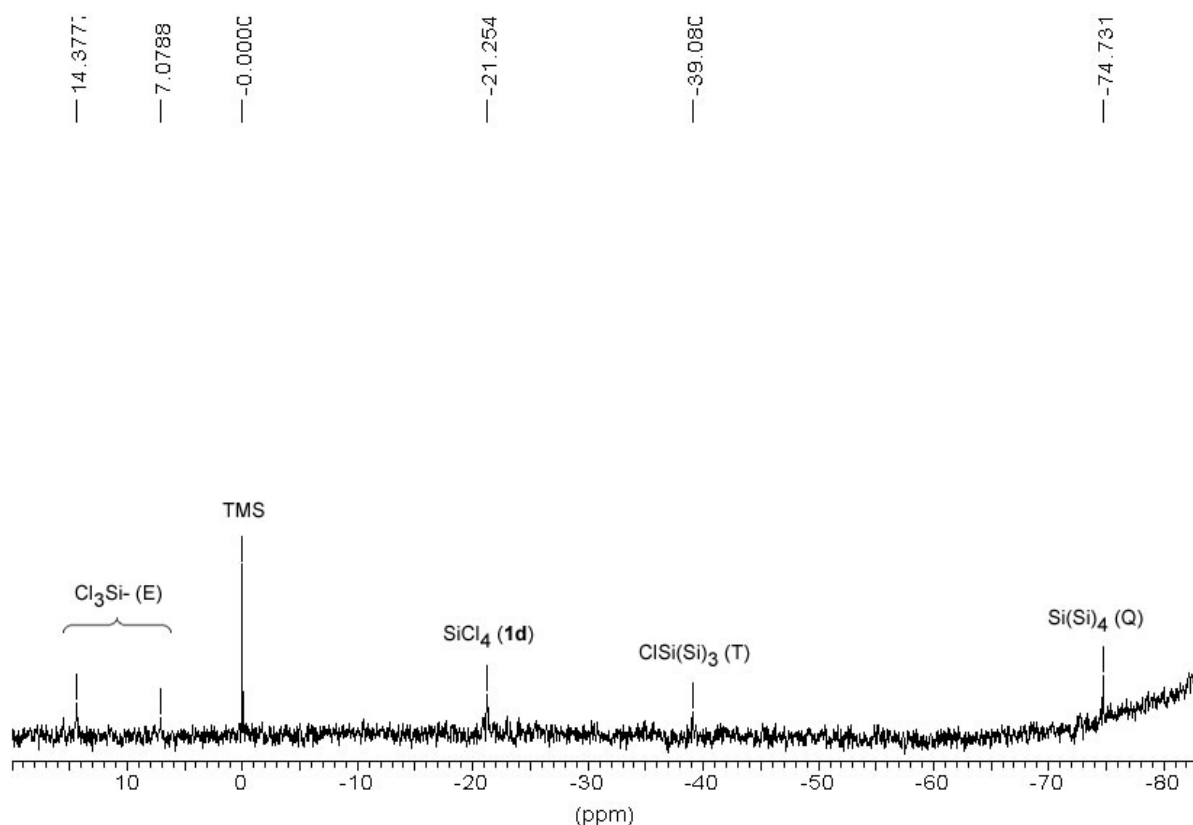


Abb. 23: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von Decachlorocyclopentasilan **2e** und TDAE in DME (Standard TMS)

Versuche zur Rekristallisation der erhaltenen roten Niederschläge **3d** und **3e**, zur Gewinnung geeigneter Einkristalle für eine RKSA scheiterten bisher. ^{13}C -CP-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten zu **3a** / **b** ähnliche Spektren.

4.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Koordination eines Liganden an einem der Si-Atome in einem Halogenoligosilan kann anhand der charakteristischen Veränderungen im Schwingungsverhalten des Oligosilans indiziert werden ^[17]. Aufgrund fehlender IR-Literaturdaten für die von uns gefundenen [TDAE][Trisilane] wurden Frequenzberechnungen der einzelnen „Bestandteile“ der Verbindungen **3a** / **b** durchgeführt. Die Resultate wurden mit dem von **3a** / **b** aufgenommenen IR Spektrum verglichen und in Abb. 24 gegenübergestellt.

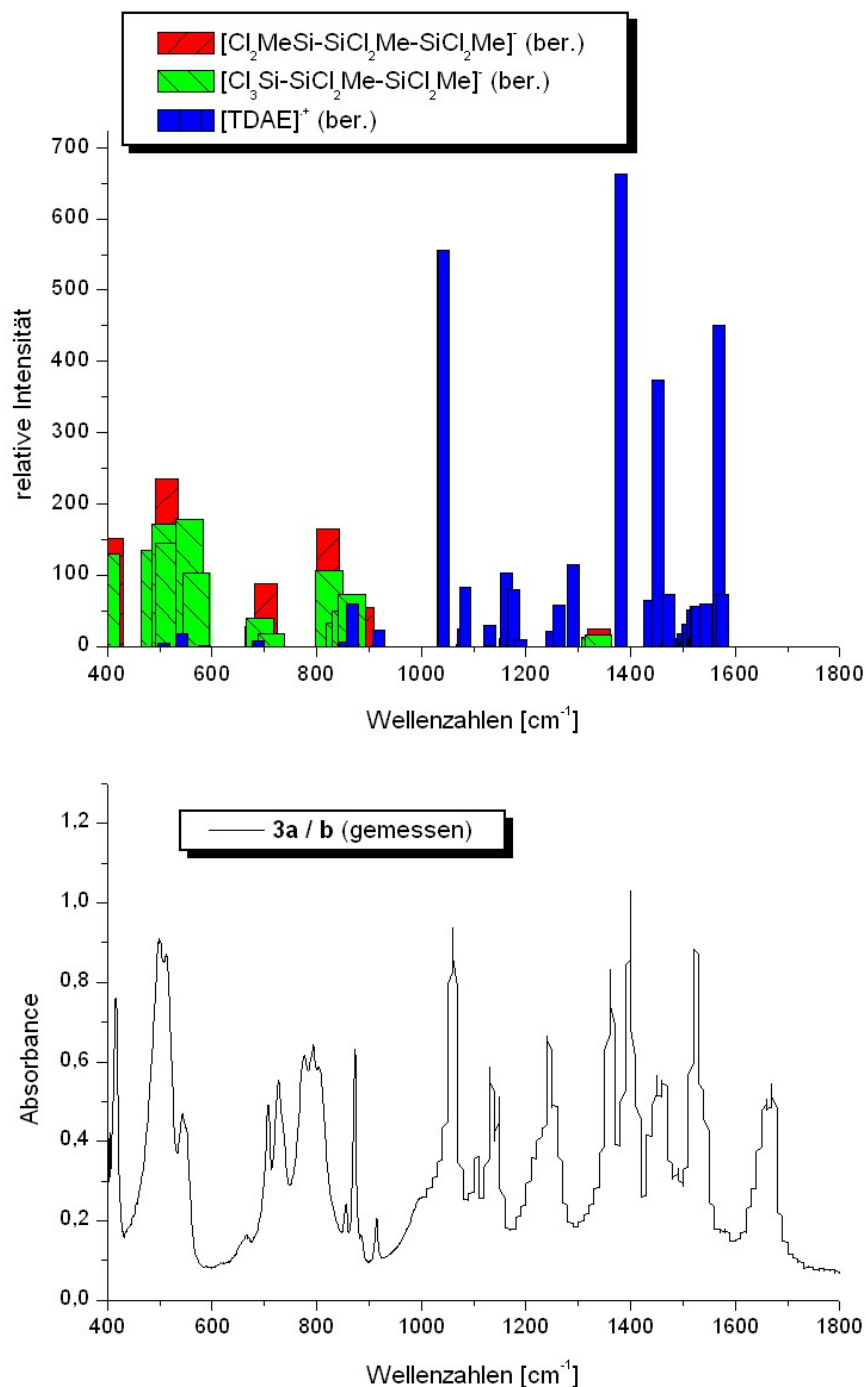


Abb. 24: Gegenüberstellung des kalkulierten (oben) und des gemessenen IR-Spektrums von **3a / b** als KBr-Preßling (unten) im Bereich von 400 – 1800 cm^{-1}

Die Frequenzberechnungen wurden nach einer erfolgreichen Geometrieoptimierung mit der HARTREE-FOCK-Methode und 6-31G(d) als Basissatz unter Verwendung des Programmes GAUSSIAN 98 ^[201] durchgeführt. Alle Frequenzen wurden mit dem üblichen Skalierungsfaktor von 0.92 korrigiert.

Die berechneten Spektren der „Einzelbestandteile“ zeigen bezüglich der Bandenlagen relativ gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum von **3a** / **b**. Die relativen Intensitäten unterscheiden sich dagegen stärker voneinander. Das Spektrum setzt sich aus den Schwingungen der Trisilane und des TDAE⁺-Radikalkations zusammen. So findet man die $\nu\text{SiSi-}$, die $\nu\text{SiCl-}$, aber auch die typischen $\nu\text{SiC-}$, $\delta\text{SiMe-}$ und ρCH_3 -Schwingungen der Trisilane in den für sie bekannten Wellenzahl-Bereichen (Abb. 25). Die νSiCl -Schwingung des Chlorid-kordinierten mittleren Si-Atoms sollte zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden ^[17]. Diese Erwartung deckt sich auch mit der für **3a** für νSiCl berechneten Wellenzahl ($\nu_{\text{koriert}} = 382\text{ cm}^{-1}$). Allerdings kann dieser Bereich mit dem von uns verwendeten Gerät nicht mehr erfaßt werden, was auch die Identifizierung anderer ähnlicher Chlorid-stabilsierter Trisilane mittels IR-Spektroskopie durch Vergleich mit dem von **3a** / **b** gemessenen Spektrum anhand dieser markanten Schwingung verhindert. Aufgrund einiger Unsicherheiten bei der Bandenzuordnung wurden die Spektren von **3a** / **b** und **3c** überlagert und miteinander verglichen, Abb. 25.

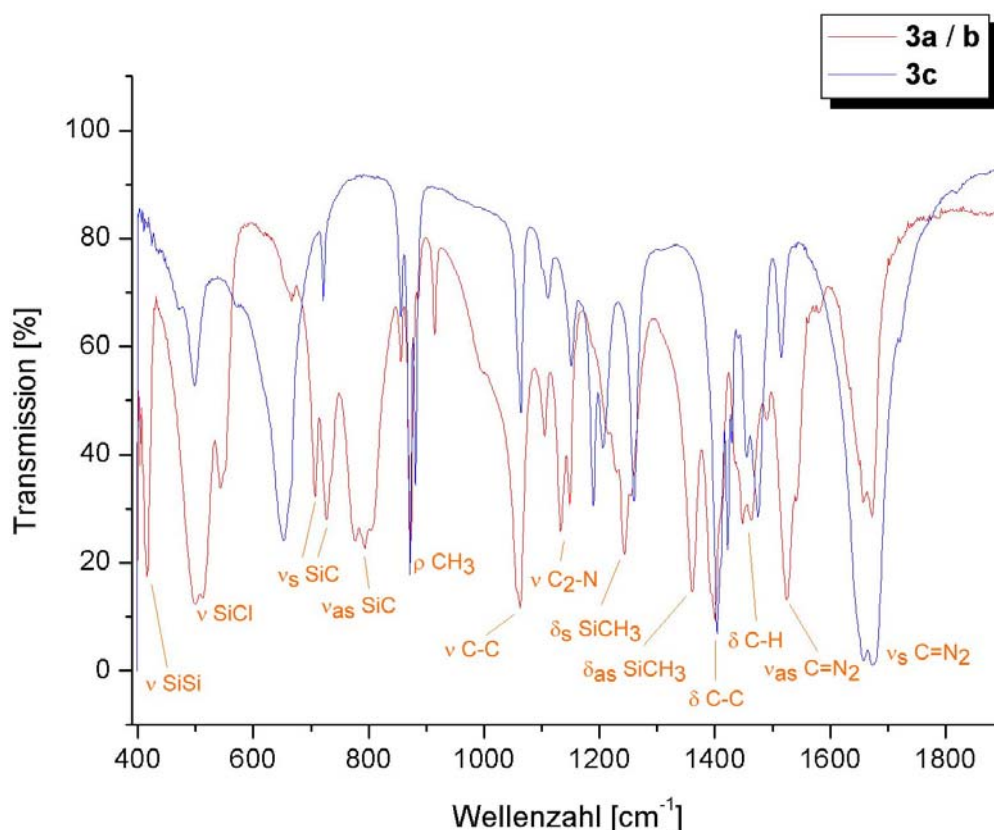


Abb. 25: Vergleich der IR-Spektren von **3a** / **b** und **3c** (vermessen als KBr-Preßling) im Bereich von 400 – 1800 cm^{-1}

Das IR-Spektrum der Radikalkation-Verbindung **3a** / **b** zeigt Ähnlichkeiten, aber auch deutliche Unterschiede in seinem Schwingungsspektrum im Vergleich zu **3c** (Abb. 25). So erscheinen die dem Trisilanid zugehörigen Schwingungen deutlich vom TDAE^{•+}-Radikalkation abgegrenzt, wodurch dessen Vergleich mit dem ungeladenen TDAE⁰ bzw. dem TDAE²⁺ erleichtert wird. Im Vergleich mit Literaturwerten erscheinen die dem Trisilanid zugeordneten Banden der $\nu\text{SiC-}$ und $\delta_{\text{as}}\text{SiCH}_3$ -Schwingungen bei deutlich kleineren Wellenzahlen ($\nu\text{SiC} = 730 - 750 \text{ cm}^{-1}$ [17,224], $\delta_{\text{as}}\text{SiCH}_3 \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ [224]), wohingegen die ρCH_3 -Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen hin verschoben wurden ($\rho\text{CH}_3 = 820 - 830 \text{ cm}^{-1}$ [17] bzw. $760 - 790 \text{ cm}^{-1}$ [224]). Dieses deckt sich mit dem für diese Gruppierungen beschriebenen Verhalten nach einer zusätzlichen Koordination am höherkoordinierten Si-Atom. Das Radikalkation von **3a** / **b** hat nahezu identische IR-Bandenlagen, wie das Dikation in **3c**. Lediglich die Schwingung bei $\nu \approx 650 \text{ cm}^{-1}$ tritt nur im IR-Spektrum von **3c** auf, kann aber anhand der Literaturwerte nicht eindeutig zugeordnet werden. Daneben wird die $\nu\text{C}_2\text{-N}$ -Schwingung in **3a** / **b** bei kleineren Wellenzahlen ($1132 / 1148 \text{ cm}^{-1}$) als in **3c** ($1189 / 1205 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Die verschiedenen Oxidationsstufen im Radikalkation und im Dikation machen sich dagegen stärker durch veränderte Bandenintensitäten bemerkbar. Besonders deutliche Intensitätsunterschiede findet man für die $\nu\text{C-C-}$ und die $\nu\text{C=N}_2$ -Schwingungen. Aufgrund der unterschiedlichen Lokalisierung der Doppelbindungsanteile in den verschiedenen Oxidationsstufen wurde ein solches Verhalten auch erwartet. Die IR-Spektren der Verbindungen **3d** und **3e** sind nahezu identisch. In beiden findet man ebenfalls die dem Radikalkation TDAE^{•+} zugewiesenen Schwingungen. Desweiteren kann in beiden Fällen für die νSiCl -Schwingungen eine breite, sehr starke Bande bei $\nu \approx 525 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Diese Indizien deuten auch hier auf die Bildung von zu **3a** / **b** analogen höherkoordinierten Verbindungen hin, wobei wir aufgrund der ähnlichen IR-Spektren annehmen, daß **3d** mit **3e** identisch ist. Allerdings kann auch hier, aufgrund des bis auf 400 cm^{-1} begrenzten Meßbereiches kein eindeutiger Nachweis einer Hyperkoordination an einem der Si-Atome durch ein zusätzliches Chloridion erbracht werden.

Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzungen von Hexachlorodisilan **2d** bzw. Decachlorocyclo-

[224] M. Ernst, K. Schenzel, A. Jähn, K. Hassler, J. Mol. Struct. 412 (1997) 83.

pentasilan **2e** plus TDAE mit denen der Reaktion der 9 : 1 - Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** mit TDAE läßt vermuten, daß im Falle der perchlorierten Oligosilane **2d** und **2e** ebenfalls höherkoordinierte und zu **3a / b** ähnliche Chlorid-stabilisierte Oligosilane ausgefällt worden sind ($3d = 3e = [TDAE]^{+} [Cl_3Si-SiCl_3-SiCl_3]^{-}$). Dies würde auch eine Erklärung für die Tatsache liefern, daß nach längerer Reaktionszeit in den ^{29}Si -NMR-Spektren ausschließlich das Monosilan $SiCl_4$ **1d** gefunden wurde.

4.4 Umsetzung von Hexachlorodisiloxan mit TDAE

In Analogie zu den Untersuchungen chlorierter Oligosilane mit TDAE wurde auch Hexachlorodisiloxan **2f** mit diesem Elektronendonator in DME umgesetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich hierbei nach gelb. Außerdem wurde auch bei dieser Umsetzung die Ausfällung eines gelb gefärbten Niederschlages beobachtet. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung waren überraschend. So ließ sich schon nach einer Reaktionszeit von 1 h bei Raumtemperatur eine Umsetzung von **2f** zu Tetrachlorosilan **1d** und dem Trisiloxan $(Cl_3Si-O)_2SiCl_2$ **3f** indizieren. Die Signale des TDAE blieben dagegen unverändert. Nach längerer Reaktionszeit unter erhöhter Temperatur ($\approx 80^{\circ}C$) konnte im ^{29}Si -NMR-Spektrum, im Gegensatz zu den Umsetzungen der chlorierten Disilane mit TDAE, die vollständige Umsetzung von Hexachlorodisiloxan **2f** zu dem Monosilan **1d** und den oligomeren perchlorierten Siloxanen **3f** und $Cl_3Si-O-CISi-(O-SiCl_2-O-SiCl_3)-(O-SiCl_2-O-SiCl_2-O-SiCl_3)$ **7f** festgestellt werden. Das NMR-Spektrum einer Blindprobe aus Hexachlorodisiloxan **2f** und dem verwendeten Lösungsmittel DME bestätigte, das die gefundene Disproportionierung des Disiloxans aus der Reaktion mit dem Elektronendonator TDAE resultieren muß. Die Zuordnung der ^{29}Si chemischen Verschiebungen der bei der Umsetzung gefundenen Siloxane wurde anhand der von Marsmann et al. publizierten NMR-Daten oligomerer Siloxane ^[225,226] und der relativen Signalintensitäten vorgenommen. Die ^{29}Si -NMR-Signale aller hier beobachteten Silane bzw. Siloxane sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die in diesen Chlorosiloxanen auftretenden Baugruppen sind in Abb. 26 illustriert.

^[225] H. C. Marsmann, E. Meyer, M. Vongehr, E. F. Weber, Makromol. Chem. 184 (1983) 1817.

^[226] H. C. Marsmann, E. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 548 (1987) 193.

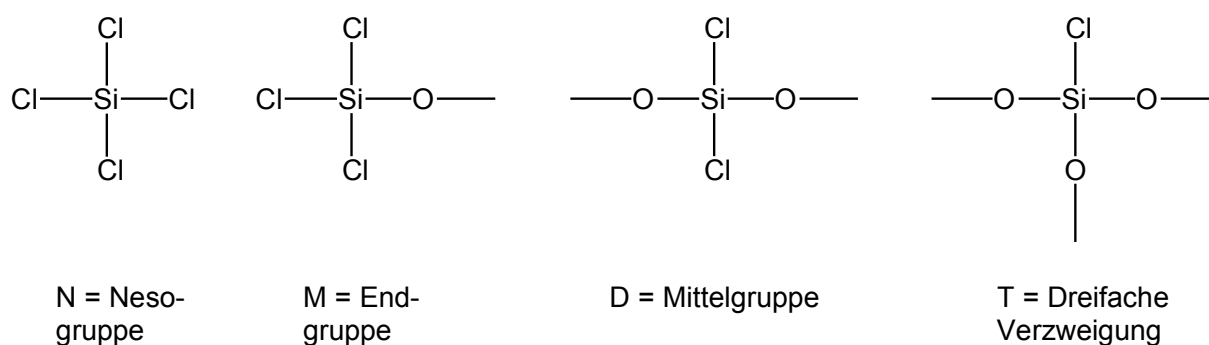


Abb. 26: Charakteristische Baugruppen in Chlorosiloxanen

Der oben beschriebene Reaktionsverlauf ist in Abb. 27 anhand der aufgenommenen ^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

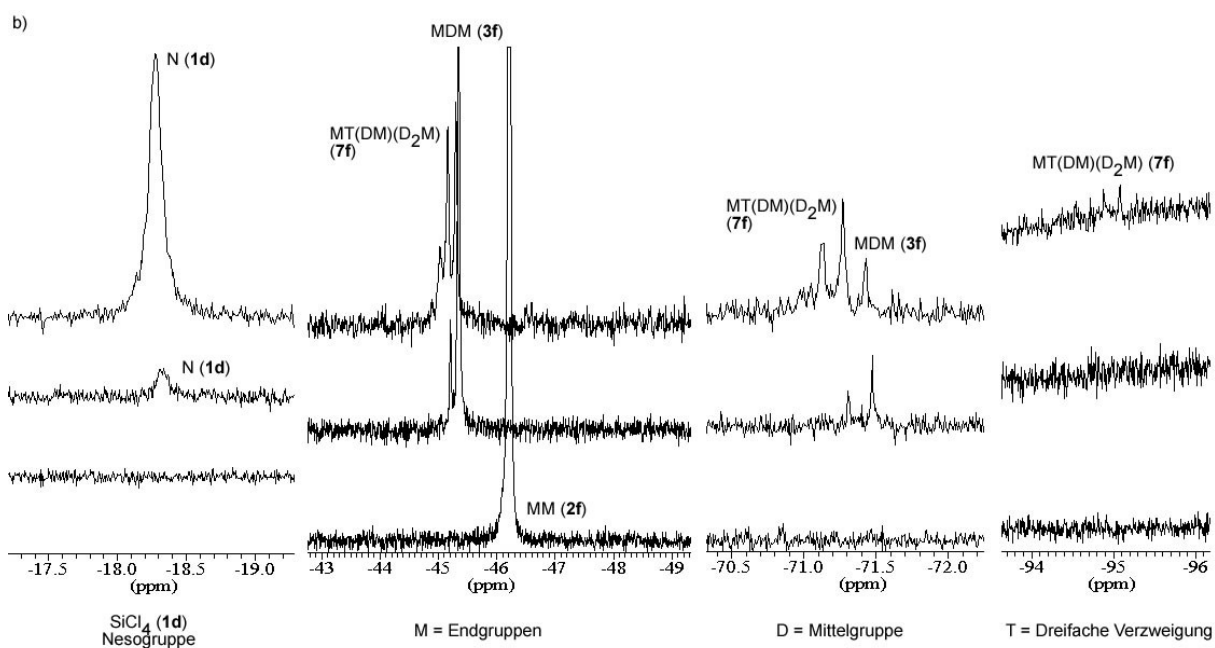


Abb. 27: ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von Hexachlorodisiloxan **2f** mit TDAE in DME (unten: **2f** in DME; Mitte: **2f** und TDAE, gelöst in DME, nach 1 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur; oben: die beschriebene Reaktionsmischung nach einstündiger Reaktion bei 80 °C)

Tabelle 9: ^{29}Si chemische Verschiebungen der bei der Umsetzung von **2f** mit TDAE gefundenen perchlorierten Siloxane (alle Daten in ppm, relativ zu TMS)

	δ^{N}	δ^{M}	δ^{D}	δ^{T}
N (1d)	-18.2			
MM (2f)		-46.1		
MDM (3f)		-45.2	-71.4	
MT(DM)(D ₂ M) (7f)		-45.0, -45.1	-71.1, -71.2	-95.9

Als Ergebnis der Temperierung der Mischung bei 80 °C war außerdem, analog zu den Untersuchungen der Chloromethyloligosilane mit TDAE, sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum eine starke Linienverbreiterung der Signale des TDAE zu verzeichnen.

Die mittels IR-Spektroskopie in den Reaktionslösungen beobachteten charakteristischen Banden für die Si-Cl- (ν : 504, 567 cm^{-1}) und Si-O-Si- (ν_{as} : 1010, 1042, 1096 cm^{-1}) Gruppierungen unterstützen die Bildung der vorgeschlagenen Moleküle und Ionen. Auch die für das TDAE⁺⁺ typischen Schwingungen (siehe Kapitel 4.3.1) können gefunden werden. Sie erscheinen mit deutlich geringerer relativer Intensität als in den Verbindungen **3a** / **b**, **3d** und **3e**.

Versuche zur Rekristallisation des bei der Reaktion ausgefällten gelben Niederschlages schlugen bisher fehl. Daher wurde auch noch keine nähere Charakterisierung desselben vorgenommen.

Bisher bekannte Syntheserouten zur Darstellung oligomerer Chlorosiloxane sind die Umsetzung von a) Tetrachlorosilan **1d** mit O₂ bei hohen Temperaturen (800 - 1000 °C) und b) die Hydrolyse von Chlorosilanen bzw. -siloxanen ^[227]. Mechanistische Überlegungen gehen bei der Route a) von der Bildung eines Silaphosgens (O=SiCl₂) aus, das als reaktives Intermediat in die Si-Cl-Bindung des Monosilans **1d** insertieren kann und so zu Hexachlorodisiloxan **2f** bzw. im weiteren Reaktionsverlauf zu oligomeren Siloxanen führen würde. Basierend auf einem Mechanismus, der dieses Intermediat einschließt, ließe sich zwar die Bildung linearer und verzweigter, jedoch nicht die cyclischer Siloxane erklären. Daher untersuchte Jug mittels DFT-Berechnungen potentiell bei der Reaktion von Tetrachlorosilan **1d**

^[227] M. Binnewies, N. Söger, Silicon Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2003) 419.

mit O₂ auftretende Reaktanden, Intermediate, Übergangszustände und Produkte ^[228]. Da die Verbindung Cl₃Si-O-SiCl₂-O-Cl **2g** als dabei stabil gefunden wurde, nimmt er an, daß diese maßgeblich am Aufbau der Oligosiloxane beteiligt ist. So läßt sich damit die Bildung des Trisiloxans Si₃O₂Cl₈ durch Insertion des Monosilans SiCl₄ **1d** in die Cl-O-Bindung von **2g** ebenso wie die Ringbildung von Si₄O₄Cl₈ durch Dimerisierung von **2g**, beide jeweils unter Abspaltung von Cl₂, erklären.

Wie in unseren Experimenten gezeigt werden konnte, führt auch die Umsetzung von Hexachlorodisiloxan **2f** mit dem Elektronendonator TDAE bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu Oligosiloxanen. Da diese Reaktion aber offenbar unter Elektronenübertragung verläuft, können die in der Literatur beschriebenen Mechanismen sicher nicht analog auf dieses System übertragen werden.

4.5 Umsetzung von Chloromethyldisilanen mit TPDA

Die Disilane 1,2-Dichlorotetramethyldisilan **2a**, 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b**, Hexachlorodisilan **2d**, eine 9 : 1 - Mischung aus **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** bzw. eine 1 : 3 - Mischung aus **2a** und 1-Chloropentamethyldisilan **2h** wurden mit dem als WURSTER'S BLAU bekannten N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (TPDA) in DME umgesetzt. Allerdings konnte nur bei den Disilanen 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b**, Hexachlorodisilan **2d** und der Mischung aus **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** eine Reaktion verzeichnet werden. Die anderen Disilane zeigten keinerlei Veränderungen in ihren NMR-Spektren. Wie aufgrund der verschiedenen Akzeptorstärken der Disilane zu erwarten war (Kapitel 4.2), zeigte Cl₃Si-SiCl₃ **2d** die deutlichste Reaktion mit dem Elektronendonator. So konnte in diesem Fall schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur die vollständige Umsetzung dieses Disilans beobachtet werden. Bei 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** bzw. der 9 : 1 - Mischung aus **2b** und Pentachloromethyldisilan **2c** bildete sich ebenfalls das hier zu erwartende Monosilan MeSiCl₃ **1a**, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Die Anteile der Disilane bzw. gebildeten Monosilane sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

^[228] K. Jug, Silicon Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2003) 431.

Tabelle 10: Mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermittelte Anteile der bei der Reaktion von Chlorodisilanen mit TPDA entstandenen Produkte

eingesetzte Disilane	gefundene Silane	Anteil [%]
$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (2b)	MeSiCl_3 (1a)	3.7
	$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (2b)	96.3
$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ / $\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_3$ 2b / 2c (9 / 1)	MeSiCl_3 (1a)	16.4
	$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (2b)	83.6
	$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_3$ (2c)	0
$\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ (2d)	SiCl_4 (1d)	100
	$\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ (2d)	0

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, wurde in keinem der drei Fälle die Bildung der zu erwartenden Oligosilane neben dem entsprechenden Monosilan beobachtet. Allerdings war ein Farbumschlag der jeweiligen Reaktionsmischung zu erkennen. Für das Disilan **2b** bzw. die 9 : 1 - Mischung **2b** / **2c** war nur eine leichte Entfärbung der bräunlich gefärbten TPDA-DME-Lösung nach Silanzugabe zu vermerken. Bei der Reaktion von $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ **2d** mit TPDA in DME trat jedoch direkt nach der Silanzugabe eine tintenblaue Verfärbung der Reaktionslösung ein, die sich jedoch bald nach gelb-braun änderte. Neben dieser Farbänderung wurde hier die Bildung eines sehr feinkristallinen grünlichen Niederschlags festgestellt.

Die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen ergab sowohl in der Lage als auch in der Linienform keine erkennbaren Unterschiede im Vergleich zu den NMR-Spektren von TPDA. Lediglich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Lösungsspektren des bei der Umsetzung von Hexachlorodisilan **2d** mit TPDA erhaltenen und in CDCl_3 gelösten Feststoffes wurde eine starke Linienverbreiterung der Signale des TPDA gefunden, was auch hier in Einklang mit der beobachteten Farbveränderung der Reaktionslösung auf die Bildung eines Radikalkations hindeutet. Für die Aufnahme eines ^{29}Si -NMR-Spektrums war die Konzentration dieser Probe zu gering. Es ist aber aus den beschriebenen Ergebnissen anzunehmen, daß hier die bei einer Disproportionierung neben dem Monosilan zu bildenden Oligosilane ebenfalls im Kristallisat vorliegen. Für die Reaktionen des Disilans **2b** bzw. der Mischung aus **2b** / **2c** mit TPDA sind möglicherweise zu geringe Mengen an Oligosilan gebildet worden, um die Ausfällung eines Produktes zu bewirken.

5 Darstellung neuer cyclischer Oligosilane

5.1 *Synthese heterocyclischer Aminoverbindungen von Elementen der IV. Hauptgruppe*

Da halogenierte Oligosilane bei Anwesenheit von LEWIS-BASEN Disproportionsreaktionen unterliegen, wurde zu Beginn der Untersuchungen der Fokus auch auf die Ringbildung monomerer Dihalogensilane bzw. –germane mit N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen gerichtet. Zur Darstellung der erwarteten Sila- bzw. Germaimidazolidine können die Dihalogenverbindungen entweder direkt mit dem Amin oder aber mit der entsprechenden Amidverbindung umgesetzt werden (siehe Kapitel 2.2.2, Schema 7). In unseren Untersuchungen nach der ersten Variante wurde die Umsetzung jeweils unter Vorlage der Amine in einem unpolaren Lösungsmittel, wie n-Hexan oder Toluol und anschließender Zugabe der in dem verwendeten Solvens gelösten disubstituierten Dihalogenelementverbindung bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein generelles Problem ist bei dieser Art der Umsetzung die Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Hydrochlorides. So mußte im Falle der hergestellten festen Aminoverbindungen mehrfach umkristallisiert werden, was zu erheblichen Ausbeuteverlusten bei diesen Produkten führte.

5.1.1 Darstellung und Charakterisierung neuer Silaimidazolidine aus Monosilanen

Auf dem beschriebenen Weg wurden die Monosilane Ph_2SiCl_2 **1i**, Me_2SiCl_2 **1j**, MeSiCl_3 **1a**, SiCl_4 **1d** mit N,N'-Dimethyl- **1N** und / oder –Diphenylethylendiamin **2N** umgesetzt. Alle Reaktionen verliefen unter Bildung des jeweils erwarteten Produktes, abgesehen von der des Silanes SiCl_4 **1d** mit dem diphenylierten Diamin **2N**. Hier konnte trotz eines großen Überschusses an verwendetem Diamin der Spirocyclus nicht erhalten werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Schmidbaur et al. ^[175]. Sowohl die direkte Aminierung von **1d** mit **2N** als auch die Umsetzung dieses Monosilans mit dem Diamid von **2N** zum Spirocyclus scheiterten. So konnte in beiden Fällen nur der Monocyclus isoliert werden. Schmidbaur und Mitarbeiter gingen davon aus, daß eine sterische Hinderung durch die Phenylgruppierung beim Ausbleiben der Bildung des Spirocyclus nicht von Bedeutung ist, da die monocyclische Verbindung hydrolyseempfindlich, also auch ausreichend re-

aktionsfähig ist, um vollständig substituiert zu werden. Unsere Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei Einsatz des N,N'-Dimethylethylendiamins **1N** mit Tetrachlorosilan **1d** durchaus der Spirocyclus isoliert werden kann. Dies legt den Schluß nahe, daß die sterische Hinderung der Phenylgruppen im Diamin **2N** beim Ausbleiben der Bildung des Spirocyclus eine wesentliche Rolle spielt.

Eine vergleichende Zusammenstellung der ^{29}Si -NMR-Daten der erhaltenen Produkte und einiger in der Literatur beschriebener monocyclischer Aminosilane mit deren durch ab-initio-Berechnungen erhaltenen ^{29}Si -NMR-Daten zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11: Gemessene und berechnete ^{29}Si -NMR chemische Verschiebungen synthetisierter und beschriebener Silaimidazolidine (chemische Verschiebung δ in ppm, bezogen auf das als internen Standard verwendete TMS)

Verbindung	Si_{Oexp}	$\text{Si}_{\text{OLiteratur}}$	$\text{Si}_{\text{Oab-initio}}$	Verbindung	Si_{Oexp}	$\text{Si}_{\text{OLiteratur}}$	$\text{Si}_{\text{Oab-initio}}$
Me_2SiCl_2 (1j)	31.5			Me_2SiCl_2 (1j)	31.5		
		9.82 ^[173]	5.2				4.7
MeSiCl_3 (1a)	12.1						
	0.3		-1.0				
Ph_2SiCl_2 (1i)	6.0			Ph_2SiCl_2 (1i)	6.0		
		-13.05 ^[173]	-9.9				-14.2
SiCl_4 (1d)		-18.45 ^[229]		SiCl_4 (1d)		-18.45 ^[229]	
					-33.4	-33.30 ^[175]	-23.2
	-29.6		-28.0				

Die ab-initio-Berechnungen der chemischen Verschiebungen erfolgten über das Programm GAUSSIAN 98 unter Verwendung der HARTREE-FOCK-Methode und dem

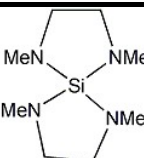
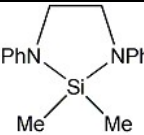
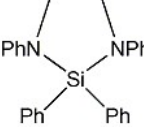
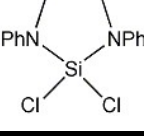
^[229] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, Z. Naturforsch. 35b (1980) 35.

Basissatz 6-311+G(2d,p), aufbauend auf vorangegangene Geometrieoptimierungen^[201].

Die tendenzielle Veränderung der gemessenen chemischen Verschiebungen, sowohl der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten als auch der aus der Literatur entnommenen Silaimidazolidine, zeigt gute Übereinstimmung mit der von berechneten ^{29}Si -NMR-Daten. Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, daß die Substitution der Chloratome durch Aminogruppierungen eine drastische Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bewirkt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit bisher bekannten Angaben für aus Chlorosilanen synthetisierten Aminosilanen^[153], bei denen analoge Beobachtungen gemacht wurden. Desweiteren hat der Austausch der Methyl- gegen Phenylsubstituenten bei gleichbleibender disubstituierter Ethylendiaminverbrückung am Si-Atom eine stärkere Abschirmung der chemischen Verschiebung dieses Si-Atoms bewirkt. Cragg und Lane^[173] erklären diesen Effekt durch eine bei einer Phenylsubstitution mögliche ($p \rightarrow d$) π -Rückbindung zwischen dem aromatischen Ringsystem und dem Silicium ($\text{Ph} \rightarrow \text{Si}$). Durch einen zusätzlichen elektronegativen Substituenten X, wie z.B. -N oder -O am Si-Atom wird die dadurch bedingte Abschirmung des Siliciums noch verstärkt ($\text{Ph} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{X}$). Ein Austausch der Methylgruppen am N-Atom durch Phenylgruppierungen ruft auch eine Hochfeldverschiebung hervor. Sie ist jedoch weniger drastisch. Dafür gibt es mehrere Ursachen. Zum einen ist aufgrund der größeren Entfernung der PhN-Gruppe vom Si-Atom eine schwächere Beeinflussung der ^{29}Si -NMR-Verschiebung zu erwarten. Außerdem wird hier durch Wechselwirkung des aromatischen Systems mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms weniger Elektronendichte vom Silicium abgezogen, woraus eine geringere Abschirmung resultieren sollte.

In den IR-Spektren der dargestellten Heterocyclen konnten die für Silaimidazolidine typischen Si-N- und Ringschwingungen gefunden werden. Die Wellenzahlen dieser Banden und deren Zuordnung sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: IR-Banden der synthetisierten Silaimidazolidine ^[a] und deren Zuordnung

Verbindung	$\nu_{\text{Si-N}}$ [cm^{-1}]	Literatur $\nu_{\text{Si-N}}$ [cm^{-1}]	ν_{Ring} [cm^{-1}]	Literatur ν_{Ring} [cm^{-1}]
 (1Nd)	938 (s)	943 ^[170]	1347 (s)	1349 ^[170]
 (2Nj)	948 (s)		1364 (s)	
 (2Ni)	906 (s)		1336 (s)	
 (2Nd)	955 (s)		1367 (ms)	

^[a] Die Heterocyclen **2Nj**, **2Ni** und **2Nd** wurden als KBr-Preßling, der Spirocyclopentane **1Nd** als Film zwischen zwei KBr-Platten gemessen. s: stark, ms: mittelstark

Ein Vergleich der Banden der mit N,N'-Diphenylethylendiamin substituierten Monocyclen mit dem N,N'-Dimethylethylendiamin substituierten Spirocyclopentane **1Nd** zeigt, daß die Si-N- und die Ringschwingung von **1Nd** bei kleineren Wellenzahlen erscheinen als in den PhN-substituierten Monocyclen. Diese Tendenz, daß bei einer Änderung des Stickstoffsubstitutionsmusters von N-Methyl zu N-Phenyl sowohl die Si-N-Schwingung als auch die Bande der Ringschwingung zu höheren Frequenzen verschoben werden, deckt sich mit den Ergebnissen von Yoder und Zuckerman ^[170]. Ein Vergleich der PhN-substituierten Heterocyclen untereinander zeigt, daß die für das N,N'-Diphenyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentane **2Ni** gefundenen Wellenzahlen der Si-N- und der Ringschwingung ungewöhnlich klein sind. Die ab-initio-Berechnungen zu diesen Verbindungen wiesen jedoch nur geringe geometrische Unterschiede auf, weshalb anzunehmen ist, daß die Ursache für die vom Trend abweichenden Banden in **2Ni** an anderer Stelle zu suchen ist. Da im Unterschied zu **2Nj** und **2Nd** im Monocyclopentane **2Ni** sowohl an den N-Atomen als auch

dem Si-Atom Phenylsubstitution vorliegt, nahmen wir an, daß unterschiedliche HOMO-LUMO-Situationen in den betrachteten Monocyclen eine Erklärung für die differierenden Beobachtungen in den IR-Spektren liefern könnten. Zur Veranschaulichung möglicher Elektronendichteverchiebungen wurden mittels quantenchemischer Berechnungen ^[230] die Grenzorbitale der Verbindungen **2Nj**, **2Ni** und **2Nd** ermittelt. Sie sind in Abb. 28 gegenübergestellt.

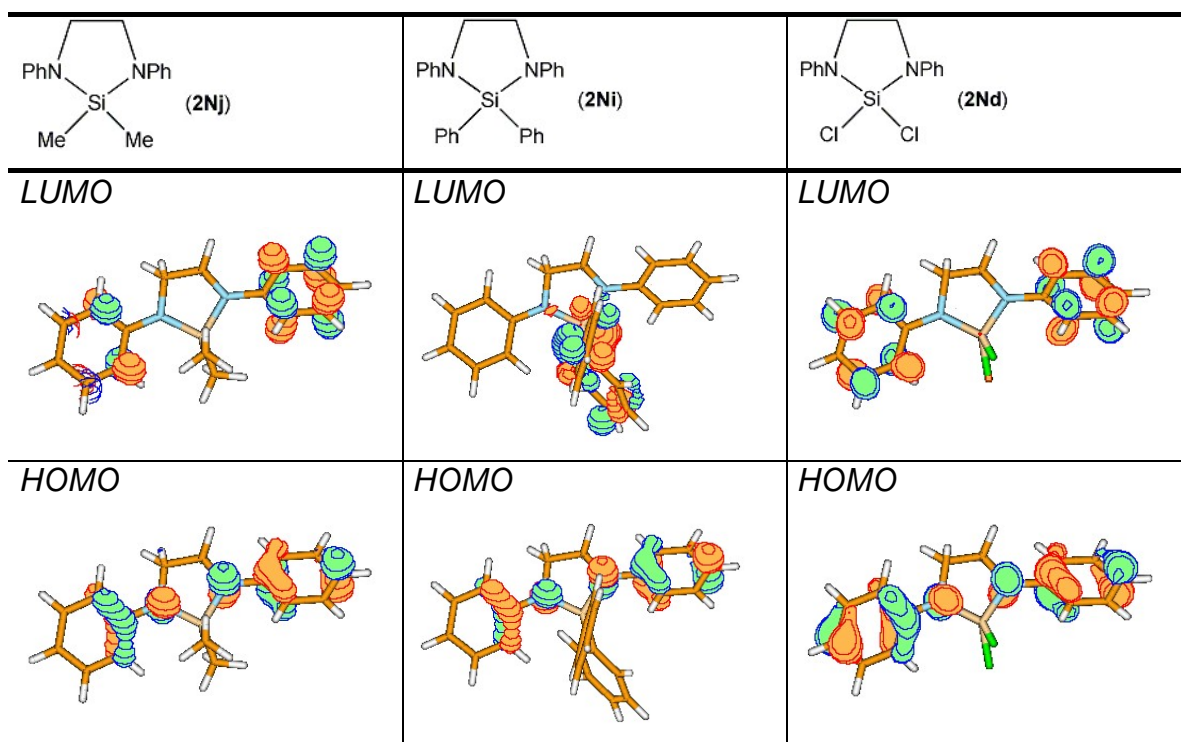


Abb. 28: Grenzorbitale der Diazasilaimidazolidine **2Nj**, **2Ni** und **2Nd**

Die ermittelten Grenzorbitale bestätigen die Vermutung, daß die elektronische Situation der betrachteten Diazasilacyclopentanstrukturen verschieden ist. So unterscheidet sich das LUMO des N,N'-Diphenyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentans **2Ni** von denen der anderen Heterocyclen durch eine starke Beteiligung der Phenylsubstituenten des Si-Atoms am LUMO, was einer Erweiterung der Delokalisierung (π -delokalisiert) gleichkommt.

^[230] Die Berechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 ^[201] unter Verwendung der HARTREE-FOCK-Methode und des Basissatzes 6-311+G(2d,p) durchgeführt (vorangegangene Geometrieoptimierung mit dem Basissatz 6-31G(d)).

5.1.1.1 Einkristallstrukturanalyse von *N,N'*-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan und *N,N'*-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan

Von den erwarteten unterschiedlich substituierten Silaimidazolidinen wurden die Verbindungen **2Nd**, **2Ni** und **2Nj** als Feststoffe isoliert. Im Falle der Heterocyclen *N,N'*-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan **2Nd** und *N,N'*-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan **2Nj** konnten auch geeignete Einkristalle für eine RKSA aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Die Struktur von **2Nd** wurde bereits in der Arbeitsgruppe um Schmidbaur gelöst ^[175]. Unsere Ergebnisse zu dieser Verbindung stimmen mit dieser Strukturlösung gut überein, weshalb diese hier nur vergleichend zum 2,2-Dimethylsubstituierten Silaimidazolidin **2Nj** diskutiert wird. Die kristallographischen Daten beider Verbindungen (**2Nd**, **2Nj**) können dem kristallographischen Anhang (Tab. 26, S. 133) entnommen werden.

Sowohl *N,N'*-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan **2Nd** als auch *N,N'*-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan **2Nj** kristallisieren jeweils mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pmn2_1$. Die Molekülstrukturen beider Heterocyclen besitzen eine kristallographische Spiegelebene. Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Di-ederwinkel von **2Nd** und **2Nj** sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

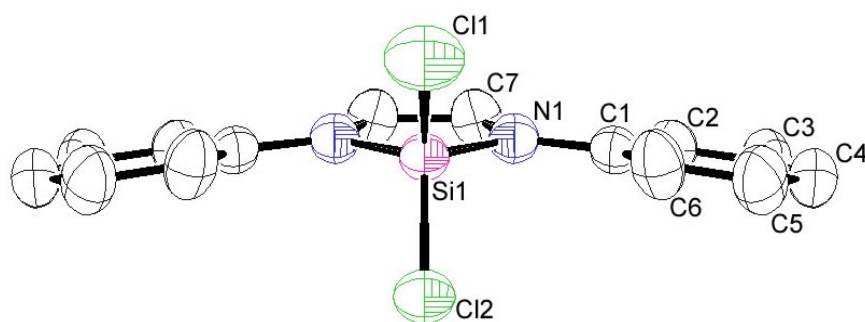


Abb. 29: ORTEP-Darstellung von *N,N'*-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**2Nd**). Das Molekül besitzt eine kristallographische Spiegelebene. Die nummerierten Atome zeigen die asymmetrische Einheit, aus der die Molekülstruktur aufgebaut ist (Darstellung ohne H-Atome, die Abbildung der Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ^[231].

^[231] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

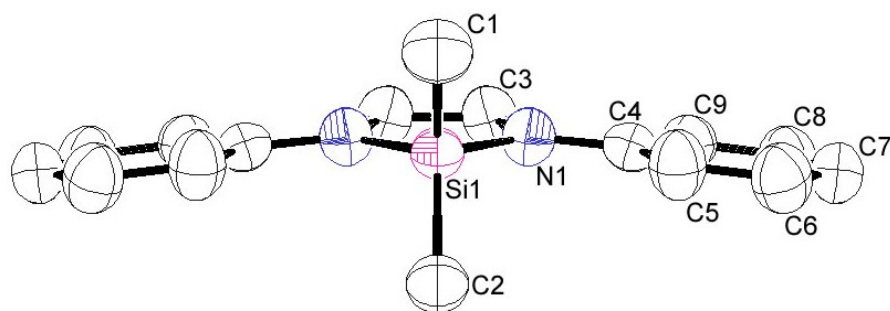


Abb. 30: ORTEP-Darstellung von N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**2Nj**), das Molekül hat eine kristallographische Spiegelebene. Die numerierten Atome zeigen die asymmetrische Einheit, aus der die Molekülstruktur aufgebaut ist (ohne H-Atome, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ^[232].

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Heterocyclen **2Nd** und **2Nj**

	2Nd	2Nj
Si1-N1	1.694(3)	1.726(2)
Si1-Cl1	2.023(2)	-
Si1-Cl2	2.030(2)	-
Si1-C1	-	1.856(4)
Si1-C2	-	1.862(4)
N1-C1	1.425(4)	-
N1-C7	1.447(5)	-
N1-C3	-	1.458(3)
N1-C4	-	1.399(3)
C7-C7'	1.523(8)	-
C3-C3'	-	1.497(6)
N1-Si1-N1'	96.1(2)	93.24(14)
Cl1-Si1-Cl2	104.91(9)	-
C1-Si1-C2	-	111.0(2)
Si1-N1-C1	128.6(2)	-
Si1-N1-C7	111.8(2)	-
Si1-N1-C4	-	128.11(15)
Si1-N1-C3	-	113.05(18)
C7-N1-C1	119.4(3)	-
C3-N1-C4	-	118.7(2)

^[232] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

Überraschenderweise unterscheiden sich die beiden monocyclischen Aminosilane kaum in ihren Kristallstrukturen. In beiden wird ein planarer Diazasilacyclopentan-Ring vorgefunden (Abb. 29, 30). Die Planarität ist für einen gesättigten Fünfring recht ungewöhnlich. Vorwiegend wird eine Halbsessel-Konformation des Ringes gefunden, wobei ein N-Atom ober- und eines unterhalb der Ringebene liegt. Bezogen auf den Heterocyclus sind die Phenylringe in **2Nd** lediglich um $10.73(49)^\circ$ und in **2Nj** um $6.38(34)^\circ$ aus der Ebene gedreht. Daher weisen beide nur annähernd C_{2v} -Symmetrie auf. Die Umgebungen der symmetrieäquivalenten Stickstoffatome in den betrachteten Silaimidazolidinen sind nahezu planarisiert. So beträgt die Winkelsumme in **2Nd** 359.75° bzw. in **2Nj** 359.88° für die N-Atome. Die Bindungslängen der beiden Heterocyclen unterscheiden sich leicht. In **2Nd** (C-C: $1.523(8) \text{ \AA}$) wird, verglichen mit **2Nj** (C-C: $1.497(6) \text{ \AA}$), eine längere C-C-Einfachbindung gefunden. Außerdem weist der dichlorosubstituierte Monocyclus **2Nd** signifikant kürzere Si-N-Bindungsabstände auf (Si-N: $1.694(3) \text{ \AA}$) als das N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**2Nj**) (Si-N: $1.726(2) \text{ \AA}$). Beide sind, verglichen mit dem bekannten Einfachbindungsabstand (Si-N: 1.741 \AA)^[233], deutlich verkürzt. Der Grund dafür ist in unterschiedlich großen Mehrfachbindungsanteilen der beiden Monocyclen vom Typ $N^{\bar{}}-Si$ zu suchen. Im Heterocyclus **2Nd** sind aufgrund der stark elektronegativen Chlorosubstituenten höhere Mehrfachbindungsanteile zu erwarten, da dadurch, verglichen mit dem dimethylsubstituierten Monocyclus **2Nj**, die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares vom N-Atom mit den d-Orbitalen des Si-Atoms verstärkt werden sollte.

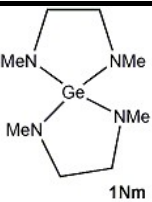
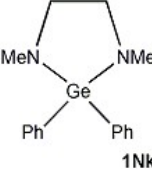
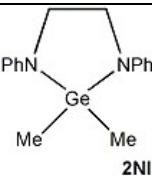
5.1.2 Darstellung und Charakterisierung neuer heterocyclischer Germaniumverbindungen aus Monogermanen

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden auf dem in Kapitel 5.1 beschriebenen allgemeinen Syntheseweg hergestellt. So wurden die Monogermane Ph_2GeCl_2 **1k**, Me_2GeCl_2 **1l** und $GeCl_4$ **1m** mit N,N'-Dimethyl- **1N** und / oder -Diphenylethyldiamin **2N** umgesetzt. Die im Anschluß mittels Destillation, im Falle der Reaktion von $GeCl_4$ **1m** mit dem Diamin **1N** bzw. Rekristallisation bei den Umsetzungen der Dichlorogermane **1k** und **1l** mit dem Diamin **2N**, gereinigten Heterocyclen **1Nm**, **1Nk** und **2Ni** wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und Elementaranalyse

^[233] G. Klebe, J. Organomet. Chem. 293 (1985) 147.

charakterisiert. In Tabelle 13 sind die chemischen Verschiebungen der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{15}N der isolierten Produkte zusammengestellt.

Tabelle 13: ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR chemische Verschiebungen der Heterocyclen **1Nm**, **1Nk** und **2NI** (für die Kerne ^1H und ^{13}C wurde TMS als interner Standard verwendet, im Falle von ^{15}N Nitromethan als externer Standard)

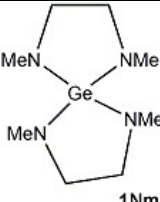
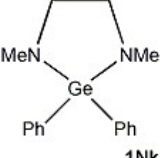
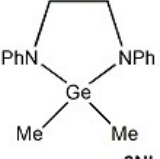
Verbindung	$^1\text{H}_\delta$ [ppm]		$^{13}\text{C}_\delta$ [ppm]		$^{15}\text{N}_\delta$ [ppm]
 1Nm	2.76 (12 H)	$\sim\text{N-CH}_3$	36.8	$\sim\text{N-CH}_3$	-361
	3.08 (8 H)	$\sim\text{N-CH}_2$	52.6	$\sim\text{N-CH}_2$	
 1Nk	2.55 (6 H)	$\sim\text{N-CH}_3$	38.0	$\sim\text{N-CH}_3$	-358
	3.04 (4 H)	$\sim\text{N-CH}_2$	55.2	$\sim\text{N-CH}_2$	
	7.33 (Ges.:	$\sim\text{Ge-Ph}$	128.2	$\sim\text{Ge-C}_{\text{aromat}}$ meta	
	7.63 10 H)	$\sim\text{Ge-Ph}$	130.0	$\sim\text{Ge-C}_{\text{aromat}}$ para	
			133.6	$\sim\text{Ge-C}_{\text{aromat}}$ ipso	
 2NI			134.6	$\sim\text{Ge-C}_{\text{aromat}}$ ortho	-309
	0.80 (6 H)	$\sim\text{Ge-CH}_3$	1.5	$\sim\text{Ge-CH}_3$	
	3.48 (4 H)	$\sim\text{N-CH}_2$	46.5	$\sim\text{N-CH}_2$	
	6.62 (Ges.:	$\sim\text{Ge-Ph}$	113.9	$\sim\text{N-C}_{\text{aromat}}$ meta	
	6.72 10 H)	$\sim\text{Ge-Ph}$	116.9	$\sim\text{N-C}_{\text{aromat}}$ para	
	7.21	$\sim\text{Ge-Ph}$	129.5	$\sim\text{N-C}_{\text{aromat}}$ ortho	
			149.7	$\sim\text{N-C}_{\text{aromat}}$ ipso	

Bei einer Änderung der Substituenten am Ge-Atom kann keine Beeinflussung der Lage der chemischen Verschiebung des Stickstoffes erkannt werden. Dagegen ist die direkte Umgebung der N-Atome in den Heterocyclen ausschlaggebend für die Lage der chemischen Verschiebung des ^{15}N -Kerns. Bei Methylsubstitution der Aminogruppe erscheinen die Signale deutlich hochfeldverschoben ($\delta_{1\text{Nm}} = -361$ ppm, $\delta_{1\text{Nk}} = -358$ ppm), verglichen mit denen des N-phenylsubstituierten Germainimidazolidins **2NI** ($\delta_{2\text{NI}} = -309$ ppm). Die Änderung des Substitutionsmusters am N-Atom schlägt sich auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Ethylengruppierung nieder. Die Signale dieser Gruppe unterscheiden sich in den Verbindungen **1Nm** und **1Nk** kaum, wohingegen sich diese für den Heterocyclus **2NI** im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum gegenläufig ändern. So wird, verglichen mit **1Nm** und **1Nk**, das ^1H -NMR-Signal der Ethylengruppe in **2NI** tieffeld- das ^{13}C -NMR-Signal dagegen

hochfeldverschoben. Desweiteren ist zu bemerken, daß das Signal der Ethylen-
gruppe bei allen drei Verbindungen als Singulett erscheint, was auf eine planare
Ringstruktur oder aber eine, für die NMR-Zeitskala zu schnelle Inversion der
N-Atome hindeutet.

Bei der IR-spektroskopischen Analyse der aminierten Germaniumverbindungen
wurden die Ge-N- und Ringschwingungen in den erwarteten Bereichen gefunden.
Ein Vergleich der Banden der Derivate **1Nm** und **2NI** mit denen der analogen Sila-
imidazolidine **1Nd** und **2Nj** zeigt für beide Schwingungen deutlich kleinere
Wellenzahlen, Tabelle 14.

Tabelle 14: IR-Banden der synthetisierten Ge-Heterocyclen ^[a] und deren Zuordnung

Verbindung	$\nu_{\text{Ge-N}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Ring}} [\text{cm}^{-1}]$
 1Nm	903 (s)	1337 (s)
 1Nk	989 (s)	1343(s)
 2NI	908 (s)	1330 (w)

^[a] Die Heterocyclen **1Nk** und **2NI** wurden als KBr-Preßling, der Spirocyclus **1Nm** als Film zwischen zwei KBr-Platten gemessen.

5.1.2.1 Einkristallstrukturanalyse von *N,N'*-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan und *N,N'*-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan

Aus den Umsetzungen der Monogermane Ph_2GeCl_2 **1k**, Me_2GeCl_2 **1l** mit den
Diaminen **1N** und **2N** konnten durch Umkristallisation aus n-Hexan für eine RKSA
geeignete Kristalle erhalten werden. Die Abb. 31 und 32 illustrieren die Molekül-
strukturen der Verbindungen **1Nka** und **2NI**, die Tabelle 15 ausgewählte
Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel von **1Nka** und Tabelle 16 von **2NI**. Die

kristallographischen Daten der beiden Verbindungen (**1Nka**, **2NI**) können dem kristallographischen Anhang (Tab. 27, S. 134) entnommen werden.

Entgegen den Erwartungen aus den Ergebnissen der vorangestellten analytischen Untersuchungen resultierte keine Diazagermacyclopentan-Molekülstruktur (**1Nk**) sondern der siebengliedrige Ring **1Nka**. Das erhaltene N,N'-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es enthält eine kristallographische zweizählige Achse (Punktgruppe C_{2v}, Abb. 31).

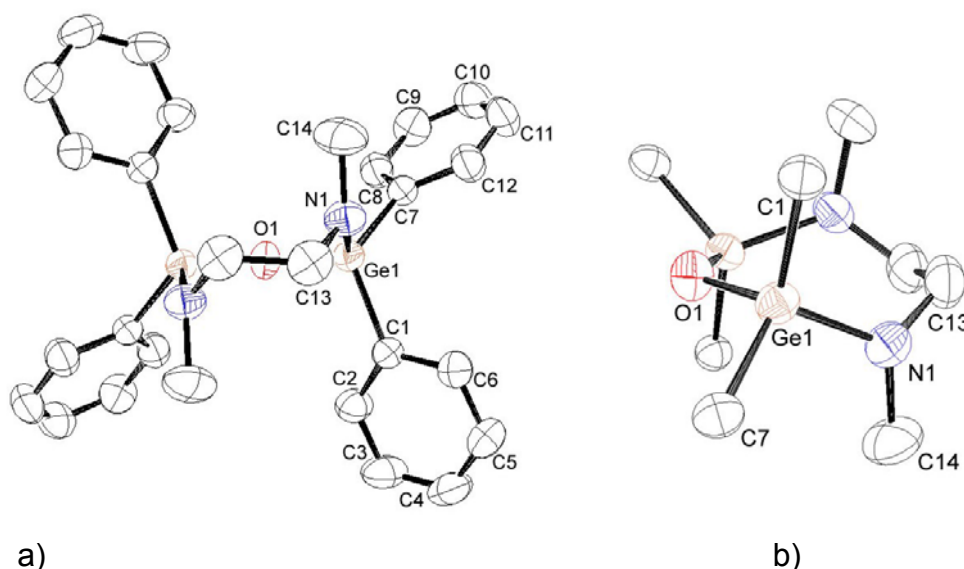


Abb. 31: ORTEP-Darstellung von a) N,N'-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan (**1Nka**) bzw. b) des Cycloheptanringes. Das Molekül hat eine kristallographische Spiegelebene. Die numerierten Atome zeigen die asymmetrische Einheit, aus der die Molekülstruktur aufgebaut ist (Darstellung ohne H-Atome, Abbildung der Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ^[234].

Der Cyclo zeigt eine Sesselkonformation, wobei wie aus Abb. 31a) ersichtlich ist, die beiden N-Atome ober- bzw. unterhalb der durch die Atome C13-C13'-Ge1'-O1-Ge1 aufgespannten Ebene angeordnet sind. Die Winkelsumme der beiden symmetrieäquivalenten N-Atome liegt jeweils zwischen der für eine trigonal planare und jener für eine trigonal pyramidale Konformation (353.82 °). Die N-Methylsubstituenten liegen in trans-Konformation vor. Der Ge1-O1-Ge1'-Winkel ist mit 122.17(13) ° kleiner als in anderen cyclischen Germaniumverbindungen (z.B. in 1,1'-Oxy-bis(1-germa-5-aza-2,89-trioxatribenzo-bicyclo(3.3.3)undeca-3,6,10-trien:

^[234] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

Ge1-O4-Ge2 131.17 °^[235]). Die Ge-O- und Ge-N-Bindungslängen (siehe Tabelle 15) dagegen liegen alle innerhalb der für derartige Verbindungen bekannten Bindungsabstände (z.B. in 1,1,3,3-Tetrakis-(bis-(trimethylsilyl)-amido)-1,3-cyclodigermoxan: Ge-O 1.781 – 1.822 Å, Ge-N 1.803 – 1.840 Å ^[236]).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des N,N'-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan (**1Nka**)

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ge1-O1	1.781(1)	O1-Ge1-N1	113.47(10)
Ge1-N1	1.822(2)	O1-Ge1-C1	106.98(7)
Ge1-C1	1.940(2)	N1-Ge1-C1	109.82(10)
Ge1-C7	1.943(2)	O1-Ge1-C7	104.69(9)
N1-C13	1.459(4)	N1-Ge1-C7	107.82(10)
N1-C14	1.457(4)	C1-Ge1-C7	114.09(9)
C13-C13'	1.543(6)	Ge1-O1-Ge1'	122.17(13)
		Ge1-N1-C13	121.15(18)
		Ge1-N1-C14	118.61(19)
		C13-N1-C14	114.1(2)

Diese durch RKSA gefundene Molekülstruktur steht im Gegensatz zu der erwarteten und u.a. mittels NMR- und IR-Spektroskopie bestätigten Silaimidazolidin-Struktur. Aufgrund dieses Widerspruchs wurden die so analysierten Kristalle nochmals NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum bestätigte den Befund der RKSA. So konnte nun eine ursprünglich nicht vorhandene Ge-O-Ge-Bande bei 877 cm⁻¹ beobachtet werden. Dieser Wert deckt sich mit der von Goldfarb und Sujishi für die Ge-O-Ge-Streckschwingung angegebenen Wellenzahl ($\nu_{\text{Ge-O-Ge}} \approx 870 \text{ cm}^{-1}$) ^[237]. Außerdem wurde die Si-N-Bande zu einer kleineren Wellenzahl hin verschoben (989 → 969 cm⁻¹). Auch die NMR-Spektren bestätigen deutlich das Ergebnis der RKSA. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR Spektrum erscheinen die ~N-CH₃ [¹H δ = 2.16 ppm (6 H); ¹³C δ = 36.3 ppm] und die ~N-CH₂ Gruppe von **1Nka** [¹H δ = 2.92 ppm (4 H); ¹³C δ = 49.9 ppm] hochfeldverschoben im Vergleich zur ursprünglichen Cyclopentanstruktur **1Nk**. Die Signale der Phenylgruppierung findet

^[235] P. Livant, J. Northcott, T. R. Webb, J. Organomet. Chem. 620 (2001) 133.

^[236] D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1992) 3397.

^[237] T. D. Goldfarb, S. Sujishi, J. Am. Chem. Soc. 86(9) (1964) 1679.

man dagegen tieffeldverschoben [^1H δ = 7.38, 7.85 ppm (20 H); ^{13}C δ = 128.3 (meta), 129.6 (para), 134.0 (ortho), 136.1 (ipso)].

Wir vermuten, daß die Bildung des sauerstoffhaltigen 7-Ringes **1Nka** durch eine zu Beginn unvollständige Reaktion der Germaniumverbindung mit dem Diamin und einer darauffolgenden Kondensation von nicht umgesetztem Ph_2GeCl_2 **1k** und Diazagermacyclopentan **1Nk** durch Feuchtigkeitsspuren bewirkt wurde.

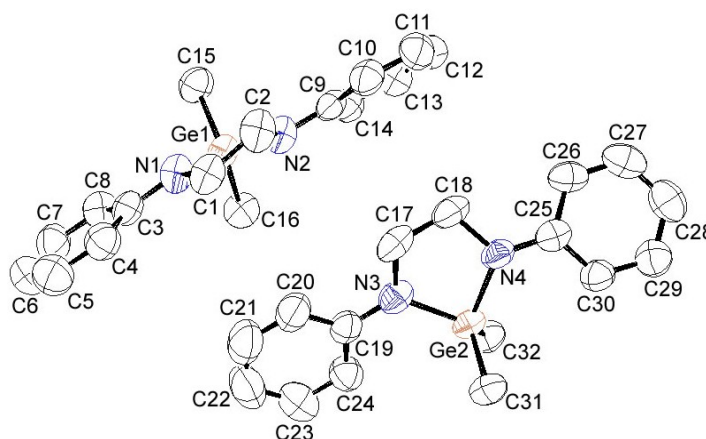


Abb. 32: Asymmetrische Einheit von N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan (**2NI**) (Darstellung ohne H-Atome, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit), die Verbindung kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle ^[238]

Der fünfgliedrige Heterocyclus **2NI** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei voneinander unabhängige Moleküle der Verbindung **2NI** (siehe Abb. 32).

Die gefundene Molekülstruktur des Diazagermasilacyclopentan-Ringes unterscheidet sich stark von jener für die Siliciumverbindungen (**2Nd**, **2Nj**). Beide Moleküle des N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-germacyclopentans **2NI** haben keinen planaren Fünfring. Jeweils eines der beiden C-Atome der Ethylenbrücke befindet sich ober- und eines unterhalb der von den Atomen N-Ge-N aufgespannten Ebene. Die Winkelsummen an allen N-Atomen indizieren Abweichungen von einer planaren Konformation (N1: 355.26 °, N2: 354.48 °, N3: 357.17 °, N4: 354.29 °) im Unterschied zu den Silaimidazolidinen (Kapitel 5.1.1.1). Auch ein Vergleich der endocyclischen Winkel von **2NI** mit den Si-Cyclopentanstrukturen zeigt deutliche Unterschiede. So ist dieser Winkel in der Germaniumverbindung stärker gestaucht (N1-Ge1-N2: 89.24(17) °, N3-Ge2-N4: 89.41(18) °) als in den untersuchten Siliciumderivaten

^[238] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

(N1-Si1-N1: 96.1(2) ° in **2Nd**, 93.24(14) ° in **2Nj**), jedoch dem in N,N'-Di-*t*-butyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan ^[239] gefundenen Winkel N-Ge-N von 87.97 ° ähnlich. Auch die Bindungslängen sind den in diesem Germylen beobachteten Abständen ähnlich (Ge-N: 1.833 Å, N-C: 1.459 und 1.467 Å).

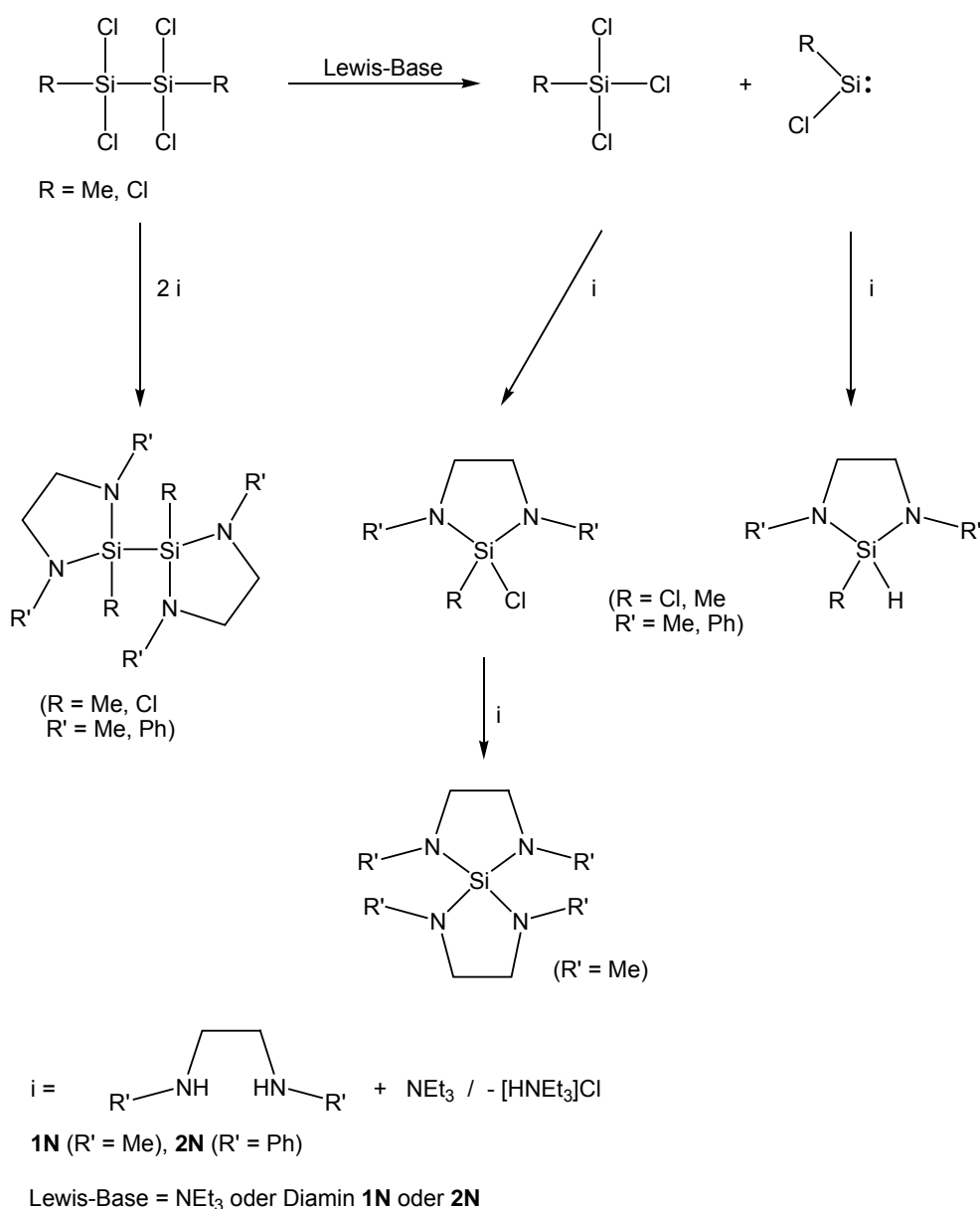
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **2Ni**

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ge1-N1	1.843(4)	N1-Ge1-N2	89.24(17)
Ge1-N2	1.853(4)	N1-Ge1-C15	112.0(2)
Ge1-C15	1.932(5)	N1-Ge1-C16	113.7(2)
Ge1-C16	1.927(5)	N2-Ge1-C15	111.5(2)
N1-C1	1.454(6)	N2-Ge1-C16	113.29(19)
N1-C3	1.393(6)	C15-Ge1-C16	114.6(2)
N2-C2	1.459(6)	Ge1-N1-C1	111.3(3)
N2-C9	1.403(6)	Ge1-N1-C3	125.0(3)
C1-C2	1.501(7)	C1-N1-C3	118.9(4)
Ge2-N3	1.835(4)	Ge1-N2-C2	109.5(3)
Ge2-N4	1.861(4)	Ge1-N2-C9	125.1(3)
Ge2-C31	1.929(4)	C2-N2-C9	119.9(4)
Ge2-C32	1.922(4)	N1-C1-C2	108.8(4)
N3-C17	1.466(6)	N2-C2-C1	108.7(4)
N3-C19	1.391(6)	N3-Ge2-N4	89.41(18)
N4-C18	1.466(6)	N3-Ge2-C31	113.1(2)
N4-C25	1.380(6)	N3-Ge2-C32	113.6(2)
C17-C18	1.502(7)	N4-Ge2-C31	112.28(19)
		N4-Ge2-C32	112.7(2)
		C31-Ge2-C32	113.5(2)
		Ge2-N3-C17	110.7(3)
		Ge2-N3-C19	126.9(3)
		C17-N3-C19	119.6(4)
		Ge2-N4-C18	110.0(3)
		Ge2-N4-C25	124.1(3)
		C18-N4-C25	120.2(4)
		N3-C17-C18	108.0(4)
		N4-C18-C17	108.9(4)

^[239] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1485.

5.1.3 Neue heterocyclische Aminooligosilane

Wie die Umsetzungen der Monosilane und –germane mit Diaminen gezeigt haben, lässt sich relativ leicht eine Aminosubstitution unter gleichzeitigem Ringschluß erzielen. Daher sollte diese Route prinzipiell auch zur Darstellung heterocyclischer Oligosilane geeignet sein, wobei jedoch die Disproportionierung der verwendeten Oligosilane immer als Konkurrenzreaktion zur gewünschten Ringbildung zu beachten (siehe Schema 10) und in die Auswertung der analytischen Daten einzubeziehen ist.

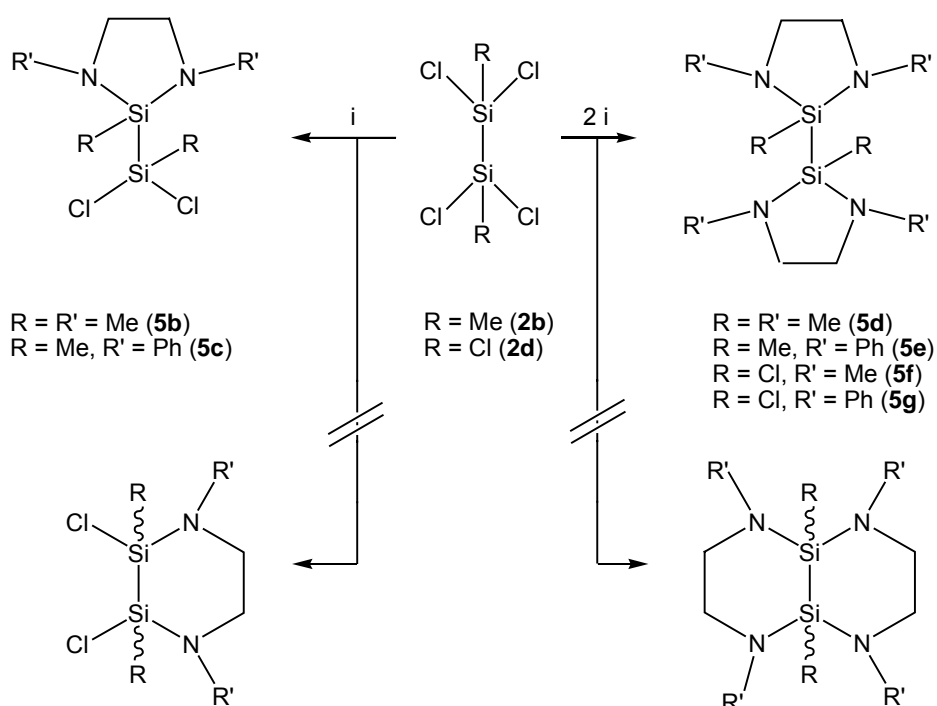


Schema 10: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung halogenierter Disilane mit N,N'-disubstituierten Diaminen

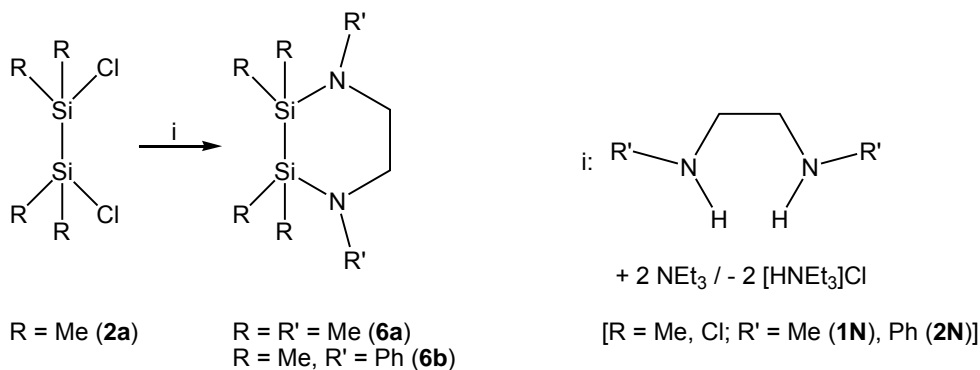
Wie in Schema 10 formuliert, kann neben der gewünschten Substitutionsreaktion der Oligosilane auch eine Disproportionierung dieser in das entsprechende Monosilan und ein Silylen auftreten, sowie das Monosilan selbst weiter zu cyclischen Monosilanen unter Salzeliminierung reagieren. Aus dem intermediär gebildeten Silylen können auch monomere Silaimidazolidine durch Insertion des Silylens in eine N-H-Bindung entstehen.

Über die Anzahl der Halogenatome im verwendeten Disilan, lässt sich der Aufbau fünf- oder sechsgliedriger Heterocyclen steuern, Schema 11.

fünfgliedrige Heterocyclen:



sechsgliedrige Heterocyclen:



Schema 11: Darstellung von Cyclopentan- und –hexan-Ringstrukturen

Das symmetrisch dichlorierte Disilan **2a** ergibt Disilacyclohexan-, das 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** Silacyclopentan-Ringstrukturen. Bei der Verwendung von Hexachlorodisilan **2d** ist sowohl mit der Ausbildung einer Silaimidazolidinstruktur als auch einer Cyclohexan-Ringbildung zu rechnen. Die Bildung von fünf- statt sechsgliedrigen Ringsystemen wird auch durch die Ergebnisse der ab-initio-Berechnungen ^[201,240] bestätigt. Abb. 33 zeigt die berechneten Geometrien der drei möglichen Isomere (Bis-Cyclopentyl-Struktur, cis- und trans-Dekalin-Struktur).

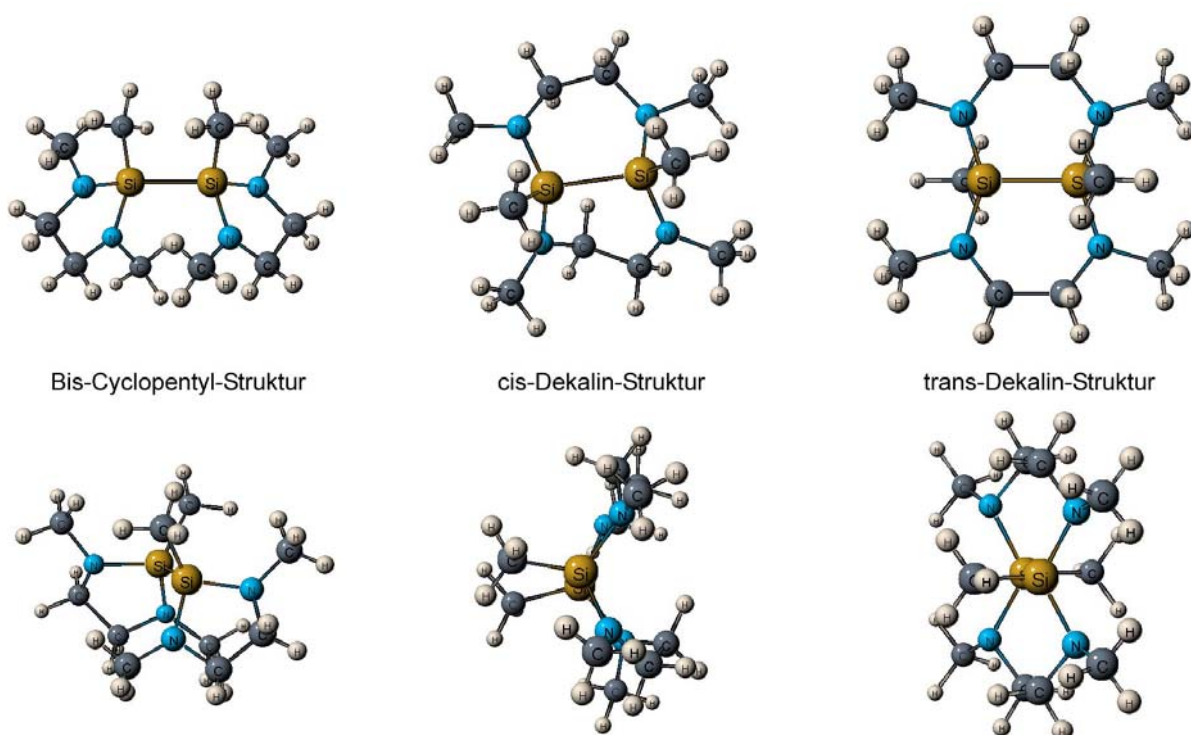


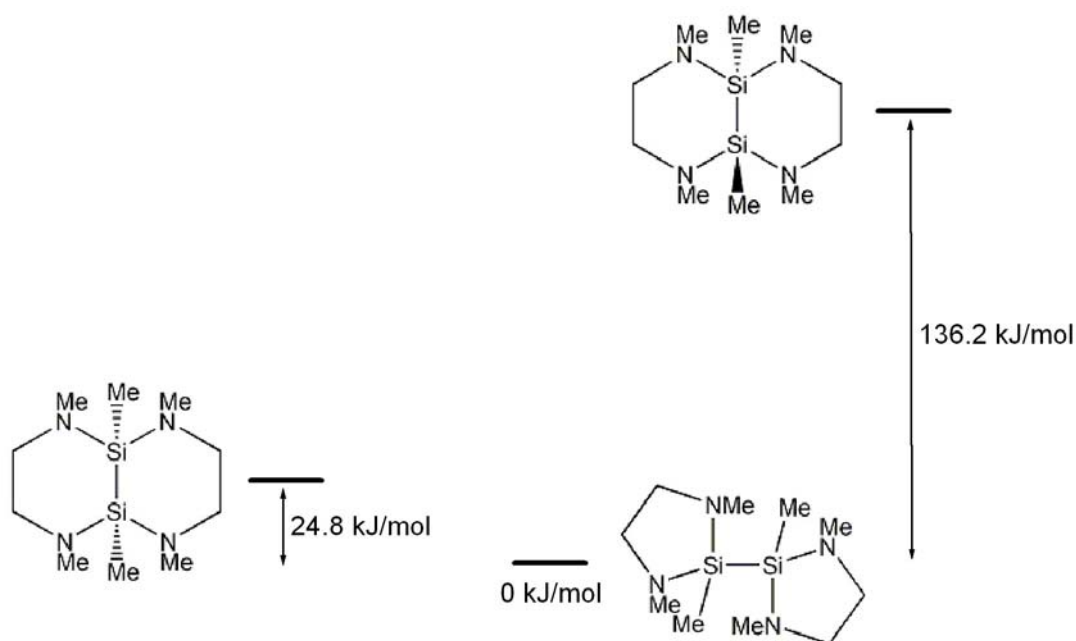
Abb. 33: Berechnete Geometrien von $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})_2$

Die Gegenüberstellung der relativen Energien ist in Abb. 34 illustriert. Angaben zu einigen geometrischen Parametern der Molekülberechnungen können der Tabelle 17 entnommen werden.

^[240] Berechnungen wurden mit der Hartree-Fock-Methode unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) durchgeführt

Tabelle 17: Ausgewählte geometrische Parameter der aus den Molekülberechnungen resultierenden Isomere

Isomer	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]		Diederwinkel [°]	
Bis-Cyclopentyl-Struktur	Si-Si	2.37	N-Si-N	93.0	C-Si-Si-C	66.1
	Si-N	1.74, 1.75	C-N-Si	110.2, 111.3		
cis-Dekalin-Struktur	Si-Si	2.33	N-Si-N	114.0, 115.2	C-Si-Si-C	-16.5
	Si-N	1.74, 1.75	C-N-Si	115.7, 117.8, 122.8, 124.3		
Trans-Dekalin-Struktur	Si-Si	2.27	N-Si-N	123.1	C-Si-Si-C	-180.0
	Si-N	1.76	C-N-Si	110.1		

Abb. 34: Relative Energien der drei Isomere von $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})_2$ (HF / 6-31G(d))

Auf dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Reaktionsweg wurden die Oligosilane 1,2-Dichlorotetramethyldisilan **2a**, 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** und Hexachlorodisilan **2d** mit den Ethylendiaminen N,N'-Dimethyl- **1N** und -Diphenylethylendiamin **2N** umgesetzt. Aus allen drei Disilanen konnten aminosubstituierte Produkte unter Erhalt der Si-Si Bindung isoliert werden. Allerdings bereitete dabei die in Schema 10 illustrierte Disproportionierung der Disilane **2b** und **2c** Probleme bei der Darstellung der Zielprodukte, wodurch es auch zu großen Ausbeuteverlusten kam.

Die Umsetzungen der Disilane unter Verwendung von N,N'-Diphenylethylen-diamin **2N** lieferten Feststoffe, die mittels Rekristallisation aus n-Hexan gereinigt werden konnten. Dadurch wurden von den Verbindungen **5e**, **5g** und **6b** geeignete Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA) erhalten. Die anderen aminierten Disilane konnten durch Destillation gereinigt werden. Alle Produkte wurden mittels Multi-Kern-NMR- und IR-Spektroskopie, Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und Elementaranalyse charakterisiert.

5.1.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] und Bis-[N,N'-diphenyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan]

Sowohl die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan **2b** als auch die Reaktion des perchlorierten Disilans **2d** mit N,N'-Diphenylethylen-diamin **2N** lieferten als Hauptprodukte die dimeren Silaimidazolidinstrukturen **5e** und **5g**. Die Bildung möglicher Cyclohexanstrukturen konnte nicht festgestellt werden. Die wesentlichen Bindungsparameter dieser beiden Verbindungen sind in Tabelle 18 gegenübergestellt. Die kristallographischen Daten der beiden Verbindungen (**5e**, **5g**) können dem kristallographischen Anhang (Tab. 28, S. 135) entnommen werden.

Das aus dem Disilan **2b** resultierende Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5e**) kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Abb. 35 a). Das Bis-[N,N'-diphenyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5g**) besitzt eine kristallographische Spiegelebene. Die in Abb. 35 b) numerierten Atome zeigen die asymmetrische Einheit, aus der die Molekülstruktur aufgebaut ist. Die Verbindung **5g** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

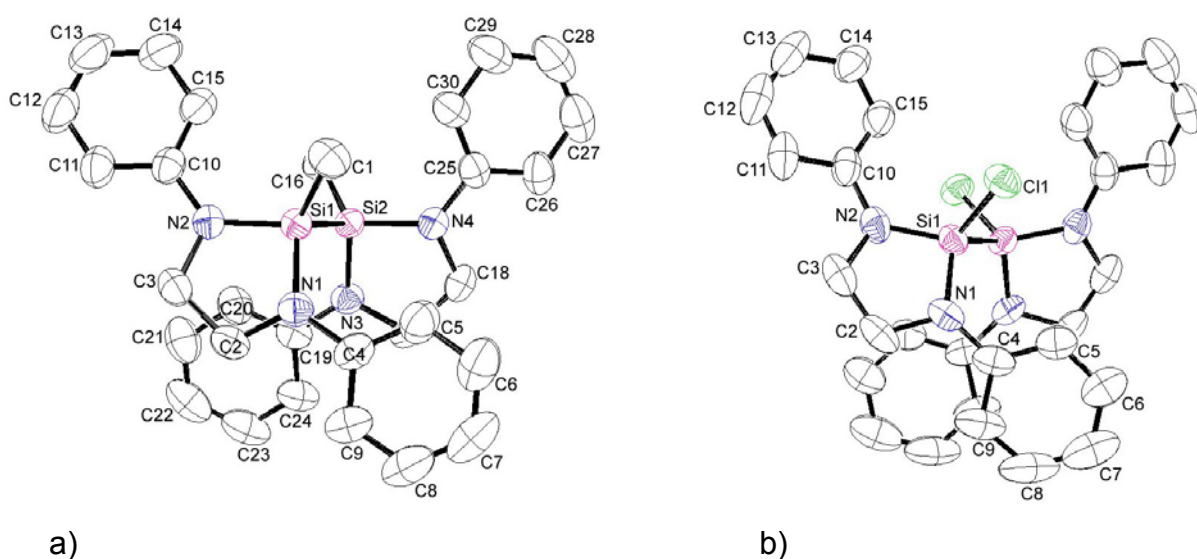


Abb. 35: Molekülstrukturen der Silaimidazolidine a) Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5e**) und b) Bis-[N,N'-diphenyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5g**) mit Atomnumerierungsschema. Die Verbindung **5g** besitzt eine kristallographische Spiegelebene (Darstellung ohne H-Atome, alle Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet) ^[241]

Beide Verbindungen haben eine dimere Silaimidazolidin-Struktur. In den beiden Cyclopentyl-Hälften finden wir im Gegensatz zu den monomeren 1,3-Diaza-2-silacyclopentanen **2Nd** und **2Nj** keine planare sondern eine Halbsessel-Konformation vor, wobei sich ein C-Atom der Ethylengruppe ober- und eines unterhalb der durch den N-Si-N-Winkel aufgespannten Ebene befindet. Die Torsionswinkel C1-Si1-Si2-C16 ($-81.77(14)^\circ$) bzw. Cl1-Si1-Si1'-Cl1' ($-103.07(6)^\circ$) zeigen eine gestaffelte Konformation. Wahrscheinlich ist in dieser Anordnung die gegenseitige Hinderung der beiden N-Ph substituierten Cyclopentyl-Hälften am geringsten. Die Umgebungen der Stickstoffatome beider Molekülstrukturen sind, wie die Winkelsummen indizieren (**5e**: N1 356.30° , N2 359.48° , N3 356.67° , N4 357.53° ; **5g**: N1 357.85° , N2 356.72°), nicht völlig planarisiert.

^[241] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsabstände [Å], -winkel und Diederwinkel [°] der beiden Bis-[1,3-diaza-2-silacyclopentane] **5e** und **5g**

	5e	5g
Si1-Si2(Si1')	2.373(1)	2.382(2)
Si1-N1	1.746(2)	1.710(3)
Si1-N2	1.740(2)	1.714(3)
Si2-N3	1.745(2)	-
Si2-N4	1.744(2)	-
N1-C2	1.465(3)	1.476(5)
N1-C4	1.402(3)	1.406(5)
N2-C3	1.468(3)	1.463(4)
N2-C10	1.401(3)	1.409(5)
C2-C3	1.526(3)	1.506(6)
C17-C18	1.517(4)	-
N1-Si1-N2	92.62(9)	94.89(15)
N1-Si1-C1(Cl1')	114.11(12)	111.87(11)
N1-Si1-Si2(Si1')	108.56(8)	110.45(10)
N1-C2-C3	108.35(19)	108.1(3)
N2-Si1-C1(Cl1')	111.55(11)	111.58(11)
N2-Si1-Si2(Si1')	113.53(7)	119.03(12)
N2-C3-C2	108.71(18)	109.0(3)
N3-Si2-N4	92.96(9)	-
N3-Si2-C16	112.19(11)	-
N3-Si2-Si1	109.39(8)	-
N3-C17-C18	108.36(19)	-
N4-Si2-C16	112.33(11)	-
N4-Si2-Si1	112.24(8)	-
N4-C18-C17	109.04(19)	-
C1(Cl1)-Si1-Si2(Si1')-C16(Cl1')	-81.77(14)	-103.07(6)
C1(Cl1)-Si1-Si2(Si1')-N3(N1')	150.51(12)	134.01(12)
C1(Cl1)-Si1-Si2(Si1')-N4(N2')	48.79(13)	25.88(13)

Die Si-N-Bindungsabstände der dimeren Verbindung **5e** (Si-N: 1.740(2) – 1.746(2) Å) sind anders als in **5g** kaum verkürzt (Si-N: 1.710(3) und 1.714(3) Å) und liegen im für aminierte Silane üblichen Bereich (z.B. 1.718(2) in MeCl(PhMeN)Si-Si(NMePh)ClMe, 1.733(7) - 1.746(6) Å ^[242] in Bis-[N,N'-bis-(trimethylsilyl)-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] ^[182]). Die Si-Si-Bindungslängen der beiden Verbindungen liegen ebenfalls im Erwartungsbereich für dimere 1,3-Diaza-2-silacyclopentane ^[182,184] (Si-Si: 2.373(1) Å (**5e**), 2.382(2) Å (**5g**)). Auch die C-C-Bindungsabstände der Ethylenbrücke im Cyclopentanring zeigen, anders als von Choi et al. ^[182] für die Verbindung Bis-[N,N'-bis-(trimethylsilyl)-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] berichtet wurde (C-C: 1.44(1) und 1.39(2) Å), Einfachbindungslängencharakter (C-C: 1.526(3) und 1.517(4) Å in **5e**, 1.506(6) Å in **5g**). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Schmidbaur et al. ^[175], die ähnliche C-C-Bindungsabstände für derartige Ethylenbindungen in Cyclopentyl-Ringsystemen gefunden haben (2,2-Dichloro-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan: 1.534(4) Å, 1,3-Dibenzyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan: 1.526(3) Å, 1,4,6,9-Tetrabenzyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro[4,4]nonan: 1.522(3) Å).

5.1.3.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse von *N,N'*-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan

Setzt man 1,2-Dichlorotetramethyldisilan **2a** mit den Diaminen **1N** und **2N** in der beschriebenen Weise um, so werden sechsgliedrige Heterocyclen erhalten. Auch hier führte die Verwendung des N,N-diphenylierten Ethylendiamins **2N** zu einem festen Produkt. Mittels Rekristallisation aus n-Hexan konnten von der Verbindung **6b** farblose Einkristalle erhalten werden.

Die kristallographischen Daten der Verbindung **6b** sind dem kristallographischen Anhang (Tab. 29, S. 136) zu entnehmen. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

^[242] U. Böhme, B. Günther, B. Rittmeister, Inorg. Chem. Commun. 3(8) (2000) 428.

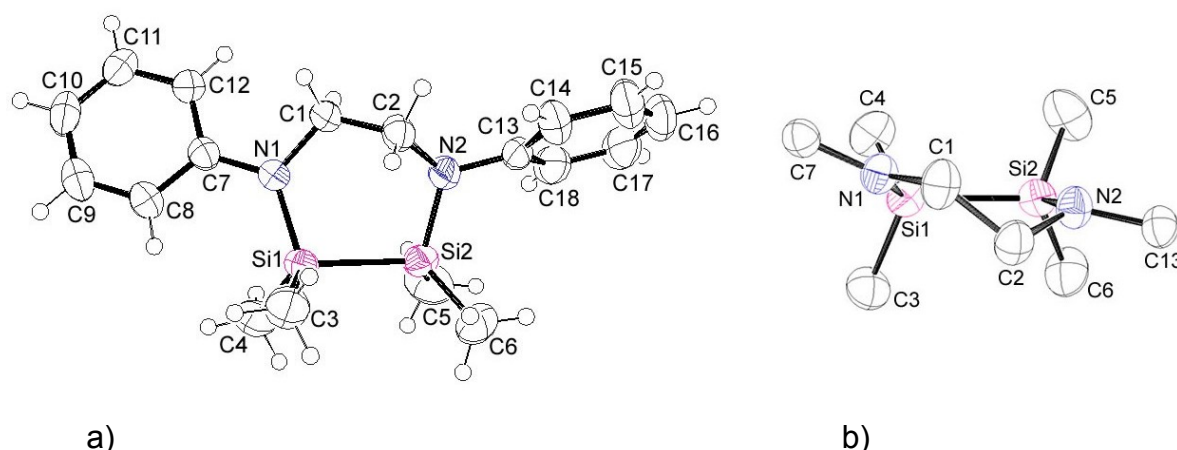


Abb. 36: ORTEP-Darstellung von a) N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (**6b**) bzw. b) des Cyclohexanringes (Abbildung der Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ^[243].

Der sechsgliedrige Cyclus **6b** (Abb. 36 a)) kristallisiert in der monoklinen, chiralen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan liegt in Twist-Konformation vor (Abb. 36 b)). Innerhalb des Cyclohexanringes findet man Torsionswinkel von N1-Si1-Si2-N2 $19.95(7)^\circ$ und N1-C1-C2-N2 $76.52(19)^\circ$. Anders als in den Cyclopentanringen werden für die N-Atome sehr verschiedene Winkelsummen gefunden. So findet man für N1 eine nahezu planare Konfiguration mit einer Winkelsumme von 359.94° . Die Umgebung des Stickstoffatoms N2 dagegen liegt zwischen einer trigonal planaren und einer trigonal pyramidalen Konformation (Winkelsumme um N2: 350.61°). Anders als erwartet schlägt sich dies kaum in den Si-N-Bindungsabständen nieder. So sollte die Si1-N1-Bindung ($1.757(1) \text{ \AA}$) gegenüber Si2-N2 ($1.751(2) \text{ \AA}$) deutlich verkürzt sein. Die Si-C- und Si-N-Bindungslängen im N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan sind, verglichen mit den dimeren Cyclopentylverbindungen, geringfügig verlängert, liegen aber noch in den für diese Bindungen typischen Bereichen (Si-C: $1.864(2) - 1.877(2) \text{ \AA}$, Si-N: $1.751(2), 1.757(1) \text{ \AA}$). Der Si-Si-Bindungsabstand dagegen ist leicht verkürzt (**6b**: $2.337(1) \text{ \AA}$, **5e**: $2.373(1) \text{ \AA}$, **5g**: $2.382(2) \text{ \AA}$). Für beide Si-Atome findet man eine annähernd tetraedrische Koordination. So weichen die Bindungswinkel um Si1 und Si2 nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab.

^[243] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel von N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (**6b**)

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Diederwinkel [°]	
Si1-Si2	2.337(1)	N1-Si1-C3	111.66(9)	N1-Si1-Si2-N2	19.95(7)
Si1-N1	1.757(1)	N1-Si1-C4	112.34(10)	N1-C1-C2-N2	76.52(19)
Si1-C3	1.877(2)	C3-Si1-C4	108.57(13)	C3-Si1-Si2-C6	17.82(13)
Si1-C4	1.875(2)	N1-Si1-Si2	104.81(5)	C4-Si1-Si2-C5	19.80(13)
Si2-N2	1.751(2)	C3-Si1-Si2	110.99(8)	Si1-N1-C7-C8	19.54(21)
Si2-C5	1.875(2)	C4-Si1-Si2	108.41(9)	Si2-N2-C13-C18	61.22(20)
Si2-C6	1.864(2)	N2-Si2-C5	112.4(1)		
N1-C1	1.476(2)	N2-Si2-C6	110.82(11)		
N1-C7	1.405(2)	C5-Si2-C6	108.89(15)		
N2-C2	1.477(2)	N2-Si2-Si1	102.85(5)		
N2-C13	1.427(2)	C5-Si2-Si1	110.81(11)		
C1-C2	1.513(3)	C6-Si2-Si1	111.00(9)		
		C7-N1-C1	114.68(13)		
		C7-N1-Si1	124.23(10)		
		C1-N1-Si1	121.03(11)		
		C13-N2-C2	116.61(14)		
		C13-N2-Si2	119.22(11)		
		C2-N2-Si2	114.79(11)		
		N1-C1-C2	116.78(15)		
		N2-C2-C1	113.82(15)		

5.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der aminosubstituierten cyclischen Oligosilane

Die Auswertung der spektroskopischen Daten, der aus den Reaktionen von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) und Hexachlorodisilan (**2d**) mit den N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen **1N** und **2N** resultierenden Produkte, belegt klar die Bildung der aminosubstituierten Disilane sowie aminosubstituierter Disproportionierungsprodukte (Schema 10). Die Verwendung des Diamines **1N** führte zu einem höheren Anteil an Disproportionierungs-Folgeprodukten als im Falle des Diamines **2N**. Wahrscheinlich ist das N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**) eine stärkere LEWIS-BASE als das diphenylierte Diamin **2N**. Alle entstandenen Produkte zeigen eine bei einer Aminosubstitution zu erwartende signifikante Hochfeldverschiebung in den ²⁹Si-NMR-Spektren, die jedoch drastischer als in vergleichbaren ähnlichen acyclischen aminierten Disilanen (1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis-(dimethylamino)-disilan

^{29}Si : -7.3 ppm ^[244], 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis-(N-methylanilino)-disilan ^{29}Si : -7.53 ppm, 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(N-methylanilino)-disilan ^{29}Si : -1.9 ppm ^[245]) ist. Aus der Aminierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan mit den Diaminen **1N** und **2N** resultieren ohne Bildung von Nebenprodukten sechsgliedrige Heterocyclen, deren ^{29}Si -NMR chemische Verschiebungen ebenfalls stark hochfeldverschoben erscheinen. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Daten aller aus den Umsetzungen resultierenden Produkte sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

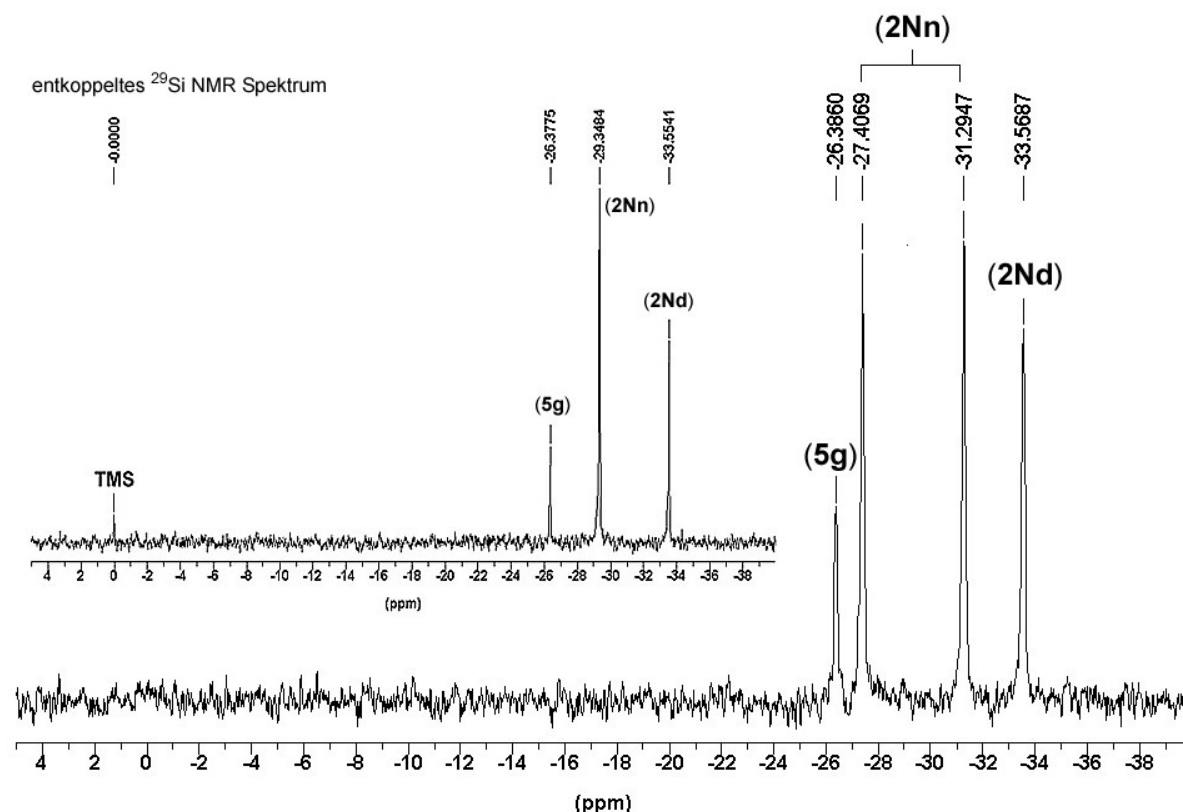


Abb. 37: ^{29}Si -NMR-Spektren der Produktmischung aus der Reaktion von $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ (**2d**) mit N,N'-Diphenylethylendiamin (**2N**), gekoppeltes Spektrum (große Abbildung), entkoppeltes Spektrum (oben links)

Die Bildung von Silaimidazolidinen mit Si-H-Substitution wurde außer durch IR-spektroskopische Untersuchungen auch durch die Aufnahme gekoppelter ^{29}Si -NMR-Spektren verifiziert, wobei aufgrund der $^1\text{J}(^{29}\text{Si-}^1\text{H})$ -Kopplung eine Aufspaltung des ursprünglichen Signals in ein Dublett beobachtet wurde (siehe Vergleich gekoppeltes und entkoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum in Abb. 37). Die hohen

^[244] J. Heinicke, B. Gehrhus, S. Meinel, J. Organomet. Chem. 474 (1994) 71.

^[245] U. Böhme, B. Günther, B. Rittmeister, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 751.

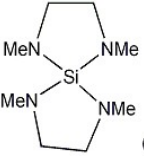
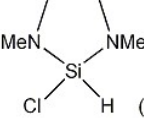
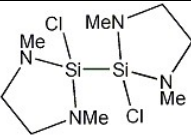
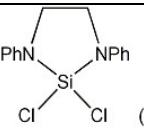
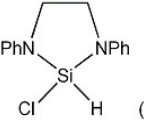
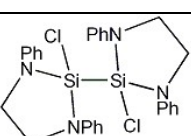
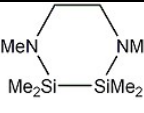
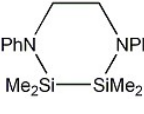
Werte der auftretenden Si-H-Kopplungskonstanten (**1Nn**: $^1J_{\text{SiH}} = 236 \text{ Hz}$, **2Nn**: $^1J_{\text{SiH}} = 309 \text{ Hz}$) sind typisch für Hydridosilane mit elektronegativen Substituenten ^[158,246].

Tabelle 20: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - (TMS als interner Standard) und ^{15}N - (Nitromethan als externer Standard) NMR-Daten der Verbindungen **1Na**, **1Nd**, **1Nn**, **2Nn**, **5b – 5g**, **6a** und **6b**

	^1H δ [ppm]		^{13}C δ [ppm]		^{15}N δ [ppm]	^{29}Si δ [ppm]
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me} + \text{Me}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Me} \longrightarrow$						
 (1Na)	0.69 (s) ~SiMe 2.52 (s) ~NMe 2.87 (s) ~NCH ₂		3.8 ~SiMe ($J^1_{\text{SiC}} = 85 \text{ Hz}$) 33.8 ~NMe 47.7 ~NCH ₂	-		-0,5
 (5b)	0.69 (s) ~Si ^A Me 0.92 (s) ~Si ^B Me 2.66 (s) ~NMe 3.27/3.30 (m) ~NCH ₂		0.2 ~Si ^A Me 7.0 ~Si ^B Me 36.4 ~NMe 52.6 ~NCH ₂	-		21.0 Si ^B -1.3 Si ^A
 (5d)	0.30 (s) ~SiMe 2.70 (s) ~NMe 2.75/2.77 (m) ~NCH ₂		-6.2 ~SiMe 33.8 ~NMe 51.1 ~NCH ₂	-362		-14.0
$\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me} + \text{Ph}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Ph} \longrightarrow$						
 (5c) [247]	0.58 (s) ~Si ^A Me 0.88 (s) ~Si ^B Me 3.64 (m) ~NCH ₂ 6.90 (m) ~NPh 7.26 (m) ~NPh		0.3 ~Si ^A Me 8.3 ~Si ^B Me 45.4 ~NCH ₂ 115.4 ~NPh (ortho) 119.1 ~NPh (para) 129.4 ~NPh (meta) 146.4 ~NPh (ipso)	-313		22.0 Si ^B -4.9 Si ^A ($J_{\text{SiSi}} = 131 \text{ Hz}$)
 (5e)	0.75 (s) ~SiMe 2.90 (m) ~NCH ₂ 3.27 (m) ~NCH ₂ 6.65 (m) ~NPh 6.77 (m) ~NPh 7.17 (m) ~NPh		4.4 ~SiMe 44.6 ~NCH ₂ 114.8 ~NPh (ortho) 117.8 ~NPh (para) 129.1 ~NPh (meta) 147.2 ~NPh (ipso)	-313		-5.0

^[246] A. Gupper, K. Hassler, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 2007.

^[247] die Verbindung **5b** wurde von Herrn DC J. Wagler synthetisiert und spektroskopisch ausgewertet

	^1H δ [ppm]	^{13}C δ [ppm]	^{15}N δ [ppm]	^{29}Si δ [ppm]
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3 + \text{Me}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Me} \longrightarrow$				
 (1Nd)	2.75 (s) ~NMe 3.26 (s) ~NCH ₂	33.6 ~NMe 50.1 ~NCH ₂	-366	-29.4
 (1Nn)	2.79 (s) ~NMe 3.21 (s) ~NCH ₂ 4.61 (s) ~SiH	32.9 ~NMe 51.6 ~NCH ₂	-343	-30.8 ($J^1_{\text{SiH}} = 236 \text{ Hz}$)
 (5f)	2.70 (s) ~NMe 3.21 (s) ~NCH ₂	33.6 ~NMe 51.2 ~NCH ₂	-364	-25.1
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3 + \text{Ph}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Ph} \longrightarrow$				
 (2Nd)	3.67 (s) ~NCH ₂ 7.06 (m) ~NPh 7.18 (m) ~NPh 7.31 (m) ~NPh	43.1 ~NCH ₂ 115.6 ~NPh (ortho) 120.6 ~NPh (para) 129.3 ~NPh (meta) 143.5 ~NPh (ipso)	-	-33.5
 (2Nn)	3.37 (m) ~NCH ₂ 5.95 (s) ~SiH ($J^1_{\text{SiH}} = 309 \text{ Hz}$) ~NPh 6.81 (m) ~NPh 6.98 (m) ~NPh 7.19 (m) ~NPh	43.8 ~NCH ₂ 115.1 ~NPh (ortho) 119.8 ~NPh (para) 129.3 ~NPh (meta) 144.9 ~NPh (ipso)	-313	-29.3 ($J^1_{\text{SiH}} = 309 \text{ Hz}$)
 (5g)	2.94 (m) ~NCH ₂ 3.28 (m) ~NCH ₂ 6.90 (m) ~NPh 7.19 (m) ~NPh	44.2 ~NCH ₂ 116.0 ~NPh (ortho) 120.0 ~NPh (para) 129.0 ~NPh (meta) 144.7 ~NPh (ipso)	-315	-26.4
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2 + \text{Me}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Me} \longrightarrow$				
 (6a)	0.44 (s) ~SiMe 2.79 (s) ~NMe 3.18 (s) ~NCH ₂	-2.0 ~SiMe 37.6 ~NMe 54.6 ~NCH ₂	-366	-9.5 ($J^1_{\text{SiC}} = 47 \text{ Hz}$)
$\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2 + \text{Ph}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{Ph} \longrightarrow$				
 (6b)	0.39 (s) ~SiMe 3.67 (s) ~NCH ₂ 6.86 (m) ~NPh 7.21 (m) ~NPh	0.01 ~SiMe 52.5 ~NCH ₂ 117.8 ~NPh (ortho) 118.8 ~NPh (para) 128.7 ~NPh (meta) 150.9 ~NPh (ipso)	-317	-7.6

Die ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten heterocyclischen Verbindungen bestehen aus drei Signalen bzw. Signalgruppen ($\sim\text{SiMe}$, $\sim\text{NCH}_2$, $\sim\text{NMe}$ bzw. $\sim\text{NPh}$). Werden die Ethylenprotonen des Cyclopentylringes ($\sim\text{NCH}_2$) durch ein scharfes Singulett angezeigt, so sollte der Ring entweder planar sein und die N-Atome sind entweder trigonal hybridisiert oder unterliegen schneller Inversion. Bei Nichtplanarität des Ringes sind die CH_2 -Protonen nicht mehr äquivalent, wodurch deren Signal eine komplexere Struktur, aufgrund der gegenseitigen Kopplungen der CH_2 -Protonen ober- und unterhalb des Ringes, zeigen sollte (ABA'B' System). Für die dimeren Verbindungen **5e** und **5g** findet man solche komplexen ^1H -NMR-Spektren (Abb 38).

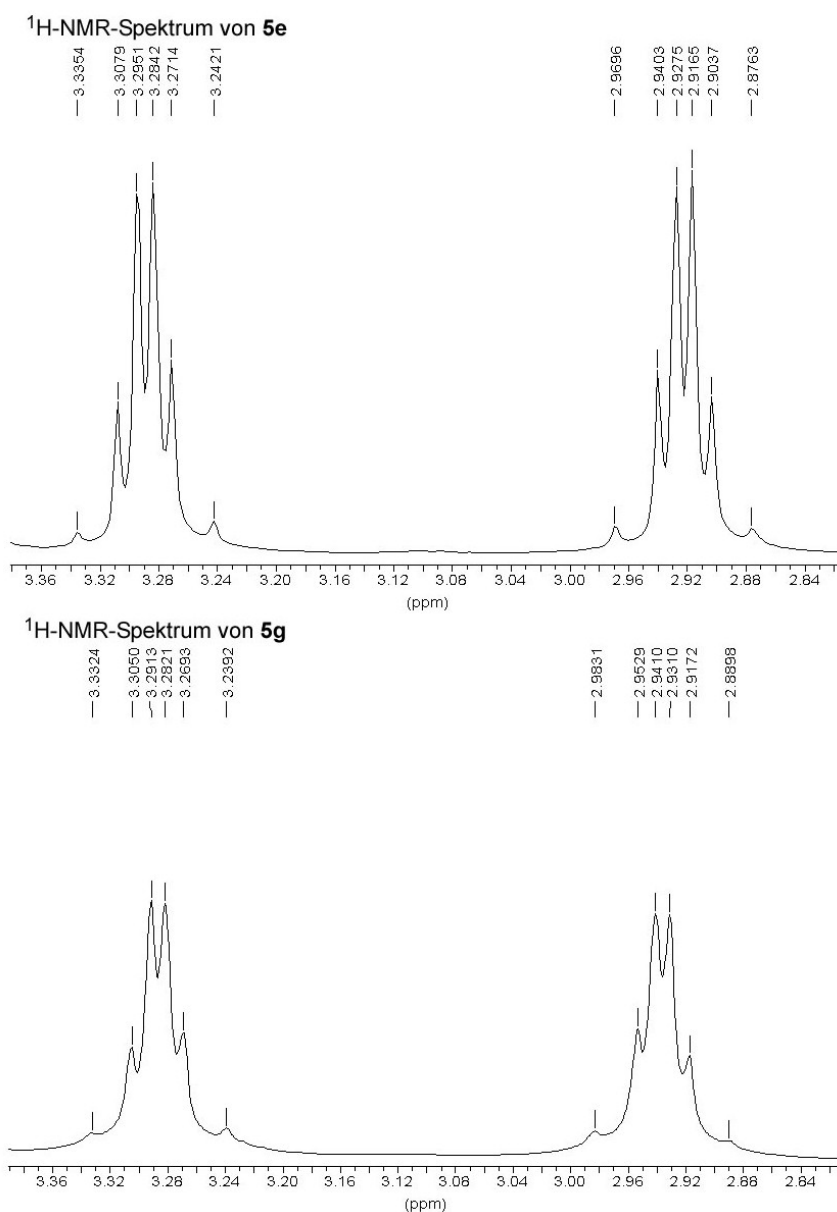


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5e** (oberes Spektrum) und **5g** (unteres Spektrum)

Wie in Abb. 38 zu sehen ist, erscheinen die Ringresonanzen der CH₂-Protonen in den Verbindungen **5e** und **5g** in zwei Gruppen von Multipletts. Der Grund dafür liegt im Fehlen einer Symmetrieebene innerhalb der Ringsysteme, wodurch die CH₂-Gruppierungen nicht länger magnetisch äquivalent sind.

Änderungen der chemischen ¹⁵N- und ²⁹Si-NMR-Verschiebungen abhängig von der Ringgröße sind in den Abbildungen 39 und 40 dargestellt.

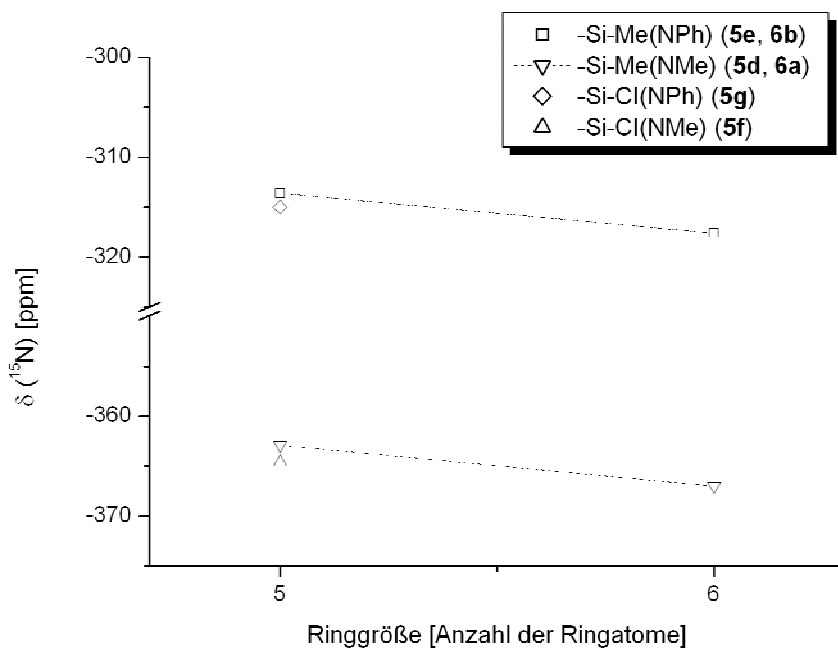


Abb. 39:

Abhängigkeit der ¹⁵N-NMR chemischen Verschiebungen von der Ringgröße des Heterocyclus

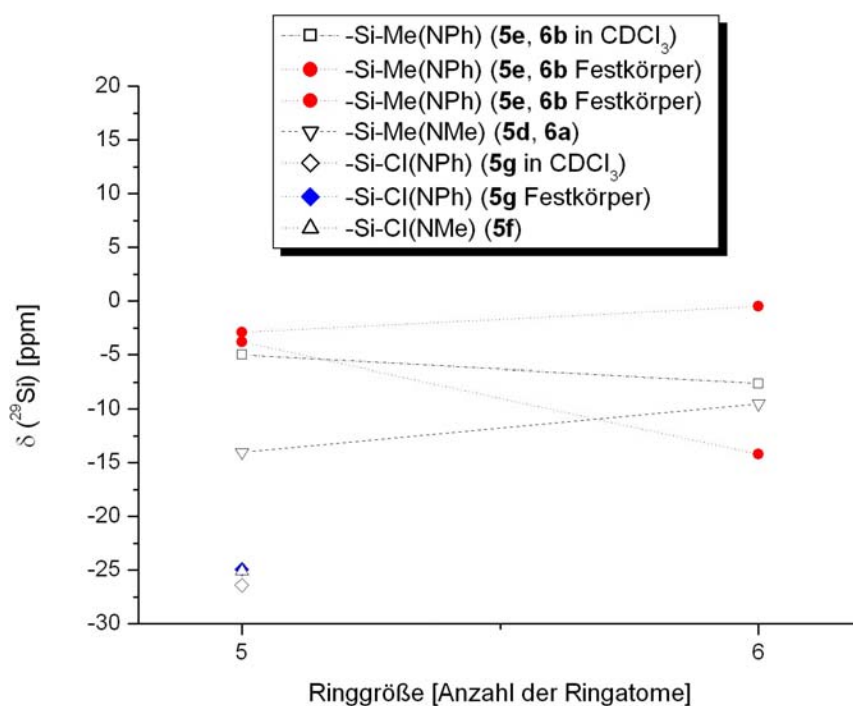


Abb. 40:

Darstellung der ²⁹Si-NMR-Verschiebungen (Lösungs- und Festkörperspektren) abhängig von der Cyclengröße

Die von Schlosser et al. ^[175] durchgeführten ¹⁵N-NMR-Untersuchungen an cyclischen aminosubstituierten Monosilanen zeigten keine signifikanten Effekte beim Austausch von kleinen gegen sperrigere Substituenten am N-Atom. Wie in Abb. 39 deutlich zu sehen ist, spiegelt sich die Substitution einer Methyl- gegen eine Phenylgruppe am N-Atom in den Verbindungen **5d** – **5g** und **6a** und **6b** sehr deutlich in einer drastischen Tieffeldverschiebung wider. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wrackmeyer et al. ^[248,249], die ebenfalls eine starke Beeinflussung des ¹⁵N-NMR-Signals durch Veränderung der Substituenten am N-Atom beschreiben.

Eine Vergrößerung des Ringes äußert sich dagegen nur in kleinen Verschiebungsänderungen der ²⁹Si-NMR-Daten (Abb. 40). Allerdings wird hier ein gegenläufiges Verhalten der betrachteten chemischen Verschiebungen bei NMe und NPh Substitution beobachtet. Da aufgrund der in den Einkristallstrukturuntersuchungen gefundenen stark unterschiedlichen Konformationen der N-Atome in den Verbindungen **5e**, **5g** und **6b** eine mögliche Verfälschung der Lage der ²⁹Si-NMR-Signale in dem Lösungsspektrum durch schnelle Inversion auftreten kann, wurden diese Verbindungen auch ²⁹Si-CP-MAS-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse (in Abb. 40 durch farbige Symbole dargestellt) zeigen für die Fünfringstrukturen **5e** und **5g** kaum Änderungen der Signallagen (**5e**: -2.9 / -3.8 ppm, **5g**: -24.9 ppm). Dagegen finden wir im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum des N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexans (**6b**) zwei klar voneinander abgegrenzte Signale bei $\delta_{\text{Si}} = -0.5$ und -14.2 ppm, wobei das erste dem Si-Atom am N-Atom (N1) mit einer weitestgehend planarisierten Umgebung und das Signal bei -14.2 ppm dem Si-Atom am N2 zugeordnet wird. Die im Lösungsspektrum gefundene chemische Verschiebung von $\delta_{\text{Si}} = -7.6$ ppm liegt zwischen den beiden im Festkörperspektrum auftretenden Signalen. Vergleicht man nun die ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Ringgröße, dann zeigt sich, daß die Ringvergrößerung bei gleichbleibender N-Substitution und einer planarisierten Umgebung der N-Atome eine Tieffeldverschiebung der ²⁹Si-NMR-Signale hervorruft.

^[248] B. Wrackmeyer, S. Kersch, C. Stader, K. Horchler, *Spectrochimica Acta* 42A (1986) 1113.

^[249] B. Wrackmeyer, C. Stader, H. Zhou, *Spectrochimica Acta* 45A (1989) 1101.

Die Chlorsubstitution am Si-Atom bewirkt in den fünfgliedrigen Verbindungen **5f** und **5g** eine drastische Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale im Vergleich zu denen der Si-Me substituierten Cyclopentyl-Verbindungen **5d** und **5e**.

Die Ringgröße aminierter cyclischer Silane beeinflusst, ebenso wie das Substitutionsmuster am N-Atom die Lage der für derartige Verbindungen typischen IR-Schwingungen. Henglein und Lienhard ^[250] ordneten die Absorptionen im Bereich von $950 - 930 \text{ cm}^{-1}$ der Si-N-Schwingung in Silaimidazolidinen zu. Die weitere für fünfgliedrige Heterocyklen charakteristische scharfe Bande bei 1350 cm^{-1} erscheint nicht in den IR-Spektren acyclischer Silylamine. Die Untersuchungen von Yoder und Zuckerman ^[170] fanden einen kleineren Bereich für die Si-N-Bande ($970 - 930 \text{ cm}^{-1}$). Außerdem zeigten ihre vergleichenden Beobachtungen, daß sowohl bei mono- als auch spirocyclischen Silaimidazolidinen drei Banden in der Region $1380 - 1330 \text{ cm}^{-1}$, bei acyclische Derivaten dagegen lediglich zwei in diesem Bereich gefunden werden. Daher wird die dritte Bande bei $\approx 1330 \text{ cm}^{-1}$ der Ringschwingung in fünfgliedrigen Ringstrukturen zugeordnet. In unseren IR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen konnte die Ringschwingung als scharfe Bande im Bereich von $1360 - 1310 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Außerdem zeigten die Ergebnisse, daß die Ringvergrößerung mit einer abnehmenden Wellenzahl einhergeht. Sowohl die Si-N Streck- als auch die Ringschwingung verschiebt sich beim Austausch von NMe gegen NPh zu höheren Werten. Für die Si-Si- und die Si-C-Banden kann dagegen kein bestimmter Trend in Anhängigkeit vom Substitutionsmuster gefunden werden. Dagegen sind die δ_{SiMe} and ν_{CN} Frequenzen, wie erwartet charakteristische unabhängige Gruppenschwingungen. Ausgewählte und für die synthetisierten cyclischen Disilane **5c – 5g**, **6a** und **6b** typische IR-Banden sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

^[250] F. A. Henglein, K. Lienhard, Makromol. Chem. 32 (1959) 218.

Tabelle 21: Ausgewählte IR-Banden der Verbindungen **5c** – **5g**, **6a** und **6b**

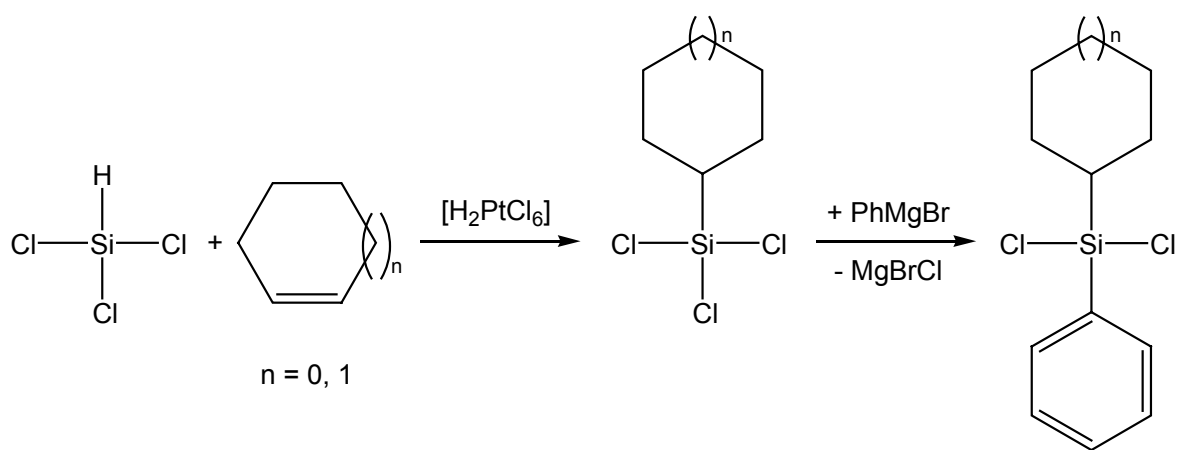
Verbindung	Schwingung [cm^{-1}]	
<p>(5c)</p>	1352 1252 1111 949 753, 690 522 494	ν Ring δ_s SiMe ν CN ν_{as} SiN ν SiC ν SiCl ν SiSi
<p>(5d)</p>	1323 1253 1116 932 752, 696 474	ν Ring δ_s SiMe ν CN ν_{as} SiN ν SiC ν SiSi
<p>(5e)</p>	1356 1251 1116, 1104, 1092 943 749, 727, 689 442	ν Ring δ_s SiMe ν CN ν_{as} SiN ν SiC ν SiSi
<p>(5f)</p>	1348 1124, 1095 937 542 458	ν Ring ν CN ν_{as} SiN ν SiCl ν SiSi
<p>(5g)</p>	1359 1118, 1100, 1093 947 557 469	ν Ring ν CN ν_{as} SiN ν SiCl ν SiSi
<p>(6a)</p>	1314 1244 1123 908 758, 713, 682 -	ν Ring δ_s SiMe ν CN ν_{as} SiN ν SiC ν SiSi
<p>(6b)</p>	1326 1269, 1249 1118 965, 953 765, 750, 724, 693 -	ν Ring δ_s SiMe ν CN ν_{as} SiN ν SiC ν SiSi

5.2 *Synthese homocyclischer Tetrasilane*

5.2.1 *Darstellung und Charakterisierung substituierter Cyclotetrasilane*

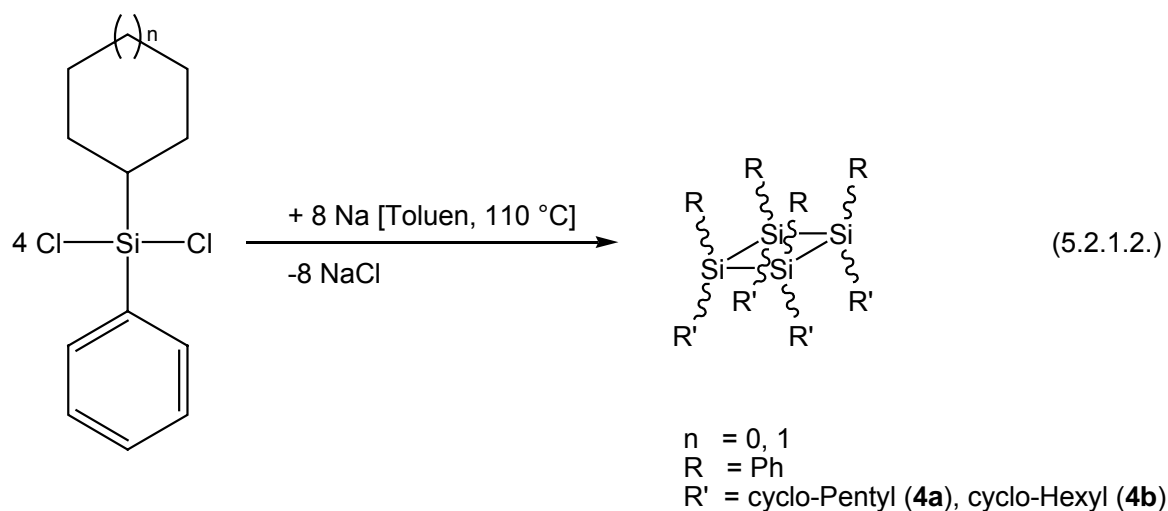
Eine sehr häufig angewandte Methode zur Synthese cyclischer Silane ist die WURTZ-Kupplung disubstituierter Dichlorosilane mit Alkalimetallen. Die gebildete Ringgröße wird dabei durch die Art und Größe der Substituenten am Silicium beeinflusst. So lassen sich kleinere Ringe durch voluminöse Substituenten stabilisieren. Bei der Reaktion von $t\text{BuMeSiCl}_2$ mit Na/K-Legierung bildet sich das entsprechend substituierte Cyclotetrasilan. Der dabei ebenfalls gebildete Fünfring entsteht nur in geringen Ausbeuten. Die in dieser Arbeit synthetisierten cycloalkyl-phenylsubstituierten Cyclotetrasilane wurden bereits von Lange et al. ^[88] durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt, ohne daß dabei geeignete Kristalle für eine RKSA erhalten werden konnten. Daher wurde in dieser Arbeit nochmals der Versuch unternommen, die auf diesem Weg synthetisierten Cyclotetrasilane zu kristallisieren.

Die Darstellung der zur Cyclisierung eingesetzten cycloalkyl-phenylsubstituierten Dichlorosilane gelang mittels Hydrosilylierung von Trichlorosilan und anschließender Phenylierung der erhaltenen Cycloalkyltrichlorosilane mit PhMgBr in Diethylether (Gl. 5.2.1.1.). Durch Destillation konnten die resultierenden cycloalkyl-phenylsubstituierten Dichlorosilane in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden.



(5.2.1.1.)

Die Umsetzung dieser disubstituierten Dichlorosilane mit in Toluol verflüssigtem Natrium führte unter Salzeliminierung zu einem ölig bis festen Gemisch der vier möglichen Stereoisomere der disubstituierten Cyclotetrasilane (Gl. 5.2.1.2.).



Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des Rohproduktes konnte die Bildung der vier Stereoisomere nachgewiesen werden. So wurden, wie erwartet 6 verschiedene Signale gefunden (Tabelle 22).

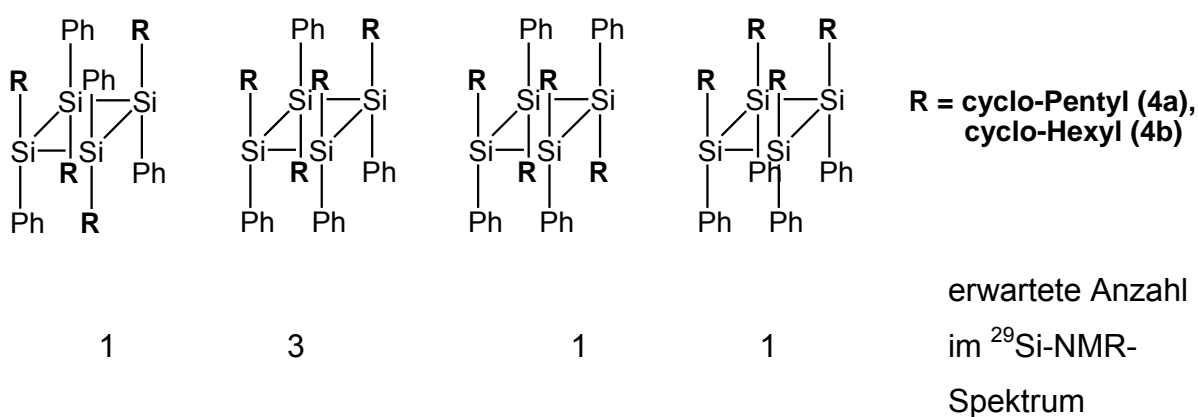


Tabelle 22: ^{29}Si -NMR chemische Verschiebungen der disubstituierten Cyclo-tetrasilane

Verbindung	^{29}Si [ppm]
(cyclo-Pentyl-Si-Ph) ₄ (4a)	-18.6, -19.6, -20.1, -20.3, -21.0, -21.1
(cyclo-Hexyl-Si-Ph) ₄ (4b)	-14.3, -15.7, -15.9, -16.0, -16.6, -16.8

Lange et al. ^[88] zeigten durch GPC-Messungen an den Rohprodukten, daß nicht ausschließlich Cyclotetrasilane, sondern in geringerem Umfang auch Cyclopenta- und Cyclohexasilane gebildet wurden. Weitere Untersuchungen mittels MALDI-TOF ergaben, daß neben Cyclotetra- und Cyclopentasilanen auch offenkettige Oligomere

$[X-(SiRPh)_n-X]$ mit $n = 2,3,4,5$ im Rohprodukt vorliegen. Als Endgruppen X treten vermutlich H , OH und OCH_3 auf.

5.2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilan

Die erhaltenen ölig bis festen Rohprodukte wurden mittels Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch (n-Hexan, Aceton, Diethylether, Isopropanol) gereinigt, wodurch geeignete Kristalle für eine RKSA erhalten werden konnten. Die Auswertung der Kristalldaten der Verbindung 1,2,3,4-Tetracyclohexyltetraphenylcyclotetrasilan (**4a**) gestaltete sich jedoch so schwierig, daß hier noch keine Angaben zur Molekülstruktur gemacht werden können. Die Struktur von zwei Isomeren des 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilans (**4b**) konnte dagegen aufgeklärt werden (Abb. 41). Die kristallographischen Daten der Verbindung **4b** sind dem kristallographischen Anhang (Tab. 29, S. 136) zu entnehmen. Wesentliche Bindungsparameter sind in Tabelle 23 zusammengefaßt.

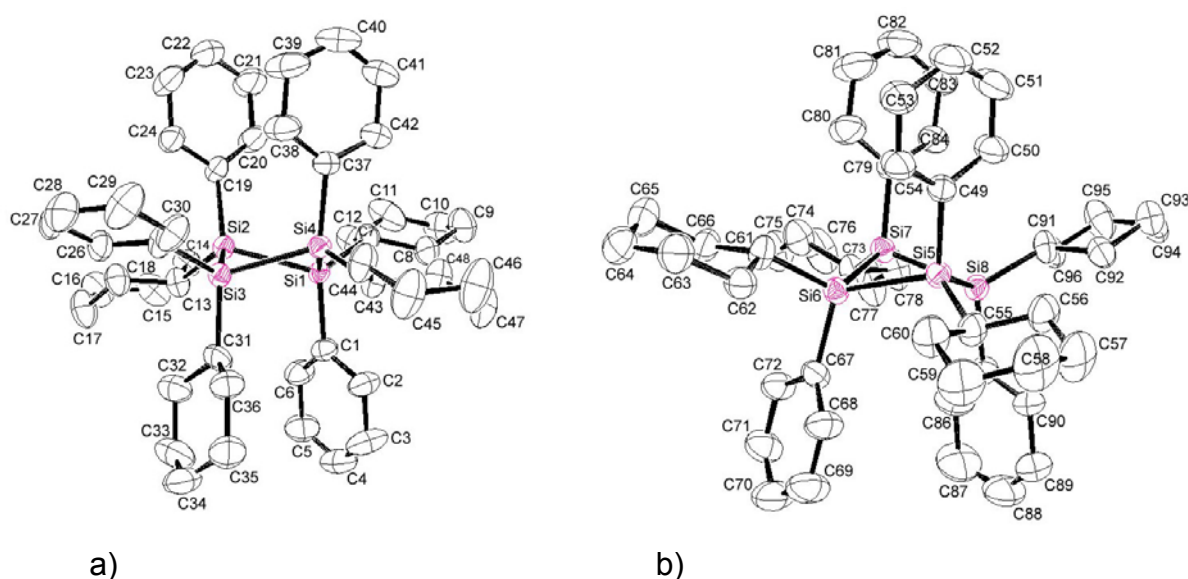


Abb. 41: ORTEP-Darstellung zweier verschiedener Isomere von 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilan (**4b**) (Darstellung ohne H-Atome, Abbildung der Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ^[251].

^[251] Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Herrn Dr. H. Borrmann, MPI Dresden.

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel der beiden Isomere des Cyclotetrasilans **4b**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Si1-Si2	2.376(1)	C1-Si1-C7	108.37(18)	C79-Si7-Si73	108.3(2)
Si1-Si4	2.380(1)	C1-Si1-Si2	108.60(14)	C79-Si7-Si8	106.16(14)
Si2-Si3	2.374(1)	C7-Si1-Si2	120.11(14)	C73-Si7-Si8	122.52(16)
Si3-Si4	2.373(1)	C1-Si1-Si4	112.32(13)	C79-Si7-Si6	111.51(14)
Si5-Si6	2.387(2)	C7-Si1-Si4	119.57(14)	C73-Si7-Si6	120.04(14)
Si5-Si8	2.377(2)	Si2-Si1-Si4	86.26(5)	Si8-Si7-Si6	86.47(5)
Si6-Si7	2.376(1)	C19-Si2-C13	110.56(19)	C85-Si8-C91	111.3(2)
Si7-Si8	2.373(2)	C19-Si2-Si3	109.50(13)	C85-Si8-Si7	113.46(16)
Si9-Si10	2.380(2)	C13-Si2-Si3	119.37(13)	C91-Si8-Si7	116.32(16)
Si9-Si12	2.393(2)	C19-Si2-Si1	110.03(13)	C85-Si8-Si5	105.72(17)
Si10-Si11	2.377(2)	C13-Si2-Si1	119.38(14)	C91-Si8-Si5	121.42(14)
Si11-Si12	2.377(2)	Si3-Si2-Si1	85.65(5)	Si7-Si8-Si5	86.32(5)
Si1-C1	1.892(4)	C25-Si3-C31	108.8(2)	C103-Si9-C97	107.95(19)
Si1-C7	1.895(4)	C25-Si3-Si4	121.18(16)	C103-Si9-Si10	110.12(14)
Si2-C13	1.906(4)	C31-Si3-Si4	106.84(15)	C97-Si9-Si10	120.55(14)
Si2-C19	1.893(4)	C25-Si3-Si2	119.83(14)	C103-Si9-Si12	108.29(14)
Si3-C25	1.889(4)	C31-Si3-Si2	111.80(15)	C97-Si9-Si12	122.41(14)
Si3-C31	1.901(4)	Si4-Si3-Si2	86.45(5)	Si10-Si9-Si12	85.69(5)
Si4-C37	1.905(4)	C37-Si4-C43	109.35(18)	C115-Si10-Si109	108.95(19)
Si4-C43	1.912(4)	C37-Si4-Si3	110.53(14)	C115-Si10-Si11	109.67(15)
Si5-C49	1.899(4)	C43-Si4-Si3	118.96(13)	C109-Si10-Si11	121.31(15)
Si5-C55	1.905(4)	C37-Si4-Si1	108.51(13)	C115-Si10-Si9	104.87(14)
Si6-C61	1.910(4)	C43-Si4-Si1	121.81(13)	C109-Si10-Si9	123.53(14)
Si6-C67	1.890(4)	Si3-Si4-Si1	85.60(5)	Si11-Si10-Si9	85.95(5)
Si7-C73	1.906(4)	C49-Si5-C55	108.8(2)	C121-Si11-C127	107.8(2)
Si7-C79	1.885(4)	C49-Si5-Si8	113.48(14)	C121-Si11-Si12	109.88(14)
Si8-C85	1.891(5)	C55-Si5-Si8	117.84(15)	C127-Si11-Si12	120.61(15)
Si8-C91	1.910(4)	C49-Si5-Si6	106.59(13)	C121-Si11-Si10	112.20(14)
Si9-C97	1.908(4)	C55-Si5-Si6	122.34(15)	C127-Si11-Si10	118.91(16)
Si9-C103	1.895(4)	Si8-Si5-Si6	86.15(5)	Si12-Si11-Si10	86.11(5)
Si10-C109	1.911(4)	C67-Si6-C61	108.6(2)	C139-Si12-C133	108.2(2)
Si10-C115	1.898(4)	C67-Si6-Si7	106.69(14)	C139-Si12-Si11	109.14(15)
Si11-C121	1.904(4)	C61-Si6-Si7	122.24(14)	C133-Si12-Si11	120.79(15)
Si11-C127	1.907(5)	C67-Si6-Si5	114.90(14)	C139-Si12-Si9	112.44(15)
Si12-C133	1.908(5)	C61-Si6-Si5	116.86(15)	C133-Si12-Si9	119.04(16)
Si12-C139	1.887(4)	Si7-Si6-Si5	86.03(5)	Si11-Si12-Si9	85.67(5)
Diederwinkel [°]					
Si1-Si2-Si3-Si4	29.68(4)				
Si5-Si6-Si7-Si8	28.70(5)				
Si9-Si10-Si11-Si12	30.23(5)				

Das Cyclotetrasilan **4b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 12 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Elementarzelle besitzt ungewöhnlich große Dimensionen mit $a = 45.135(6) \text{ \AA}$, $b = 12.6795(14) \text{ \AA}$, $c = 24.740(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.819(6)^\circ$ und $V = 13858(3) \text{ \AA}^3$. Abb. 41 zeigt die beiden unterschiedlichen in der Elementarzelle auftretenden Isomere von 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilan. Insgesamt werden in der Struktur drei kristallographisch unabhängige Moleküle gefunden, wovon das Molekül 1 und 3 das cis-, cis-, trans-Isomer darstellen, bei dem drei der sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylsubstituenten in äquatorialer Position angeordnet sind (Abb. 41a)). Bei Molekül 2 handelt es sich dagegen um das all-trans-Isomer, in dem alle Cyclohexylsubstituenten äquatoriale Positionen einnehmen (Abb. 41 b)). Die zentralen Si_4 -Ringe haben in der Verbindung **4b**, übereinstimmend mit den strukturellen Ergebnissen anderer Autoren ^[32,252], eine gewinkelte Konformation (Si1-Si2-Si3-Si4 : $29.68(4)^\circ$, Si5-Si6-Si7-Si8 : $28.70(5)^\circ$, $\text{Si9-Si10-Si11-Si12}$: $30.12(5)^\circ$), was wahrscheinlich dem Abbau der sterischen Überladung durch die Substituenten geschuldet ist. Die Si-Si-Bindungsabstände (Si-Si : $2.373(2) - 2.393(2) \text{ \AA}$) liegen in dem für Cyclotetrasilane normalen Bereich (z.B. all-trans- $(^t\text{BuMeSi})_4$: $\text{Si-Si } 2.377 \text{ \AA}$) ^[253].

5.3 Charge-Transfer-(CT-)Komplexbildung zwischen cyclischen Oligosilanen und TCNE

Aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften, resultierend aus (a) der niedrig liegenden Ionisationsenergie (IE) der Si-Si- σ -Bindungen ^[30,254], (b) der σ -Elektronendelokalisierung im Si-Si-Netzwerk ^[255] und (c) der Gegenwart leerer MO's mit niedriger Energie ^[256], sind siliciumorganische Verbindungen u.a. attraktive Edukte für die Bildung von Elektronen-Transfer-(Charge-Transfer-)Komplexen.

Bisher beschriebene CT-Komplexe unter Beteiligung von Organosiliciumverbindungen enthielten fast ausschließlich alkyl- und arylsubstituierte Silane ^[31,32,257,258] als

^[252] S. Kyushin, M. Kawabata, H. Sakurai, H. Matsumoto, M. Miyake, M. Sato, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 795.

^[253] Hurt, C. J.; Calabrese, J. C.; West, R. J. Organomet. Chem. 91 (1975) 273.

^[254] J. Michl, R. West, Silicon-Based Polymers: The Science and Technology of their Synthesis and Applications.

^[255] H. Bock, W. Ensslin, Angew. Chem. Int. Ed., 10 (1971) 404.

^[256] R. West, E. Carberry, Science, 189 (1975) 179.

^[257] V. Traven, R. West, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 6824.

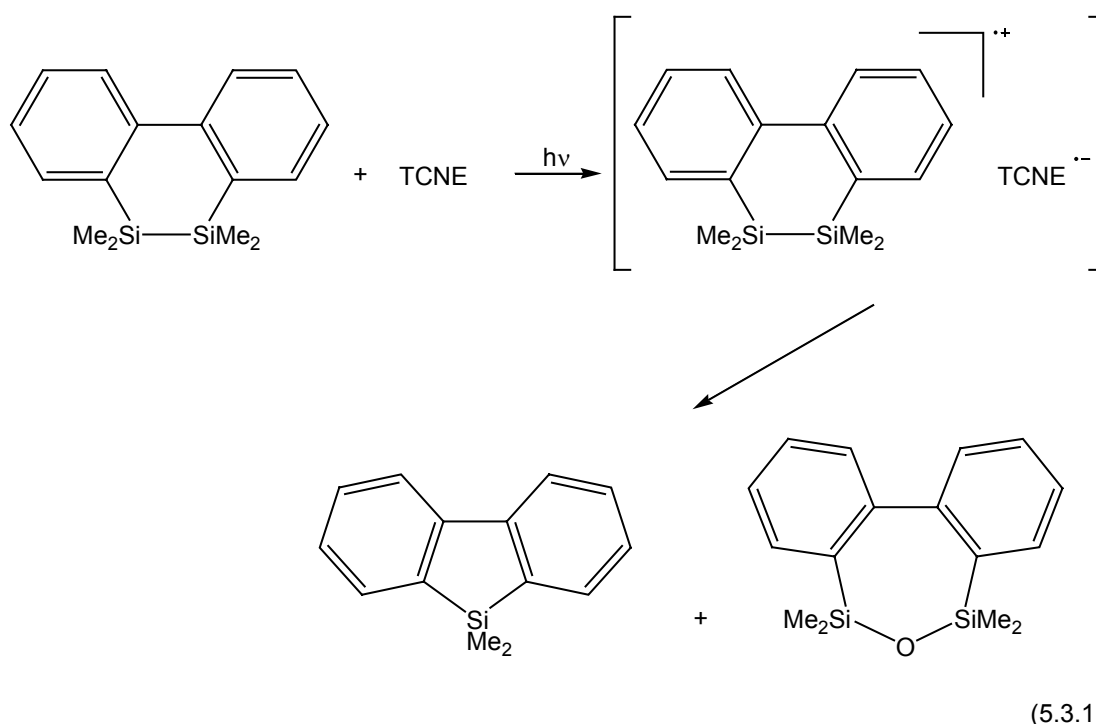
^[258] H. Sakurai, M. Kira, T. Uchida, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 6826.

Elektronendonatoren. In Kombination mit einem π -Elektronenakzeptor, wie z.B. Tetracyanoethylen (TCNE) ergeben sie gut definierte CT-Banden im UV / VIS-Spektrum, wie von Sakurai und Mitarbeitern ^[258] bei der Untersuchung eines linearen Permethylpolysilans ($\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$, $n > 2$) gezeigt wurde. Die Photoanregung induziert einen Elektronen-Transfer unter Radikalerzeugung. Das gemessene ESR-Signal belegt anhand des Aufspaltungsmusters (9 Linien) und der gefundenen Kopplungskonstanten ($a_N = 1.556 \text{ G}$) die Bildung des TCNE-Radikal-Anions. Die CT-Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren für den TCNE-Komplex erfahren bei Verlängerung der Siliciumkette eine bathochrome Verschiebung. Zwischen den experimentell gefundenen Banden-Frequenzen und den photoelektronenspektroskopisch bestimmten Ionisationsenergien (IE) der untersuchten beispielhaften Polysilane ergibt sich eine lineare Beziehung ^[259]. Intra- und intermolekulare CT-Wechselwirkungen führen nicht in jedem Fall zu einer chemischen Reaktion. Durch die CT-Anregung wird zwar ein Elektron innerhalb des Donor-Akzeptor-Paares übertragen, das aber wieder „zurückspringt“ bevor neue Bindungen geknüpft werden, d.h. eine thermische Elektronenrückübertragung ist sehr effizient. Bei einigen cyclischen Organooligosilanen wird die Si–Si- σ -Bindung durch die vorhandene Ringspannung aktiviert. Mit starken π -Akzeptoren, wie TCNE in CH_2Cl_2 , tritt Wechselwirkung indiziert durch Photoanregung ein ^[32,260]. Das führt unter bestimmten Bedingungen zu interessanten Reaktionen der beteiligten Edukte. Im Falle des Systems Dibenzo-disila-cyclohexadien / TCNE in CH_2Cl_2 bei -90°C wurden im UV / VIS-Spektrum zwei CT-Banden (559 und 420 nm) gefunden, und das ESR-Spektrum ergab das Signal des TCNE-Radikal-Anions. Erstaunlicherweise bildet das Dibenzo-disila-cyclohexadien mit äquimolaren Mengen TCNE in CH_2Cl_2 bei Anregung mittels einer Na-Lampe ($\lambda = 589 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur Silafluoren und Disiloxan (Gl. 5.3.1.) ^[261].

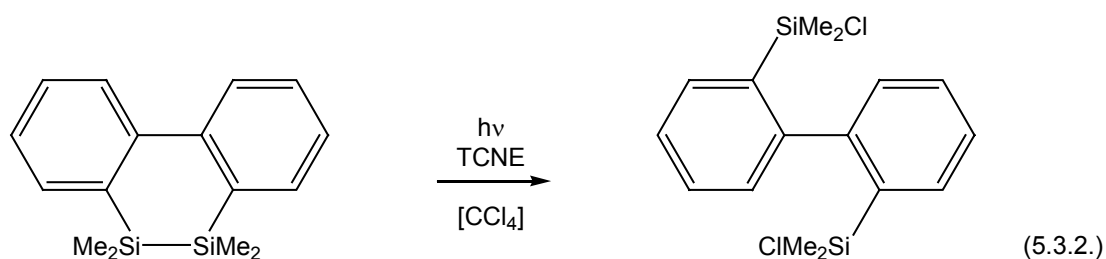
^[259] R. Foster, Organic Charge-transfer Complexes, Acesemic Press, New York, 1969.

^[260] M. Kato, Y. Nakadaira, Coord. Chem. Rev., 176 (1998) 87.

^[261] H. Sakurai, K. Sakamoto, M. Kira, Chem. Lett. (1984) 1213.



Bei Photoanregung dieses Gemisches in CCl_4 unter ähnlichen Bedingungen entsteht dagegen das chlorierte Produkt 2,2'-Bis-(chlorodimethylsilyl)biphenyl (Gl. 5.3.2.)^[260].



Auch die Polymerisation von 1,1,2,2,5,5,6,6-Octamethyl-1,2,5,6-tetrasilacyclo-octa-3,7-diin sowie der Germaniumanaloga 1,1,2,2,5,5,6,6-Octamethyl-1,2,5,6-tetra-germacycloocta-3,7-diin und 1,1,2,2,5,5,6,6-Octamethyl-1,2-disila-5,6-digermacyclo-octa-3,7-diin^[262,263] unter Zusatz von TCNE zeigt, welche vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten aus der CT-Komplexbildung erwachsen können. Untersuchungen zu CT-Komplexen von donorsubstituierten Oligosilanen (Si-NR_2 , Si-OR) mit π -Akzeptoren, wie TCNE oder TCNQ (Tetracyanochinodimethan) stehen noch am Anfang. So wurden Leitfähigkeitsmessungen an I_2 -dotierten alkoxy- und aminosubstituierten Polysilannetzwerken durchgeführt. Die relativ hohe Leitfähigkeit

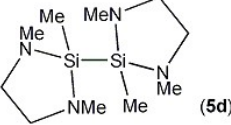
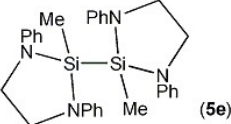
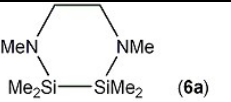
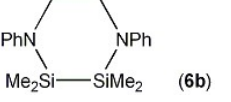
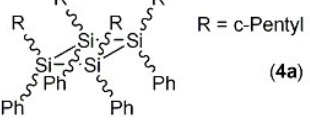
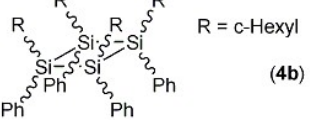
^[262] H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, C. Kabuto, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3359.

^[263] R. Gleiter, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 31 (1992) 27.

wurde der Stabilisierung der positiven Ladungsträger durch den starken +M-Effekt der Substituenten zugeschrieben ^[264].

Die Aminogruppe ist aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom ein potentieller Elektronendonator (n-Donor). Um zu testen, ob aminosubstituierte Silane interessante Edukte für die Bildung von CT-Komplexen mit π -Akzeptoren sind, wurde das Verhalten einiger der dargestellten Aminodisilane (**5d**, **5e**, **6a**, **6b**) gegenüber dem elektronenarmen Alken Tetracyanoethylen (π -Akzeptor) untersucht. Vergleichend dazu fand auch eine analoge Untersuchung der beiden Cyclotetrasilane **4a** und **4b** gegenüber TCNE auf mögliche CT-Komplexbildung mittels UV/VIS-Spektroskopie statt. Zuvor wurden alle Silane ohne Zusatz von TCNE in CHCl_3 UV / VIS-spektroskopisch vermessen. Die gefundenen Absorptionsmaxima sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: UV/VIS-Absorptionsmaxima der untersuchten hetero- und homocyclischen Verbindungen ^[265]

Verbindung	λ [nm]	$\log \varepsilon$
 (5d)	236.4	3.032
 (5e)	248.8 297.1 (sh)	6.075 5.427
 (6a)	233.6	3.435
 (6b)	259.3 292.9 (sh)	4.271 3.666
 (4a)	239.9 264.4 (sh)	4.551 4.253
 (4b)	240.9 261.3 (sh)	4.604 4.407

^[264] T. Kobayashi, K. Hatayama, S. Suzuki, M. Abe, H. Watanabe, M. Kijima, H. Shirakawa, *Organometallics* 17 (1998) 1646.

^[265] Messungen in einer 1 mm Quarzküvette bei Raumtemperatur, Lösungsmittel: CHCl_3

Die UV/VIS-Daten sowohl der fünf- als auch der sechsgliedrigen Heterocyclen in Tabelle 24 zeigen die für Oligosilane typischen Banden des $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Si})$ Überganges (233 – 259 nm). Die Einführung ungesättigter Gruppen am N-Atom führt sowohl für das Diazasilacyclopentan **5e** als auch das Cyclohexanderivat **6b** zu einer bathochromen Verschiebung der Hauptbande und einer zusätzlichen Schulter ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge) in deren UV/VIS-Spektren. Bei gleichen Meßbedingungen wird neben der bathochromen Verschiebung eine Intensitätszunahme der längstwelligsten Absorptionsbande beobachtet.

In den UV/VIS-Spektren der Cyclotetrasilane **4a** und **4b** wird die UV-Absorption des $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Si})$ Überganges (239 und 240 nm) detektiert. Daneben findet sich auch hier eine zusätzliche Schulter (264 bzw. 261 nm), die einem $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet wird. Wie zu erwarten, lassen sich für diese sehr ähnlichen homocyclischen Tetrasilane auch kaum Intensitätsunterschiede feststellen (vergleichbare Meßbedingungen).

Die aus den Mischungen der Diazasilacyclopentane **5d** und **5e** bzw. der Cyclohexanderivate **6a** und **6b** und dem π -Akzeptor TCNE resultierenden UV/VIS-Spektren zeigen die Abb. 42 und 43.

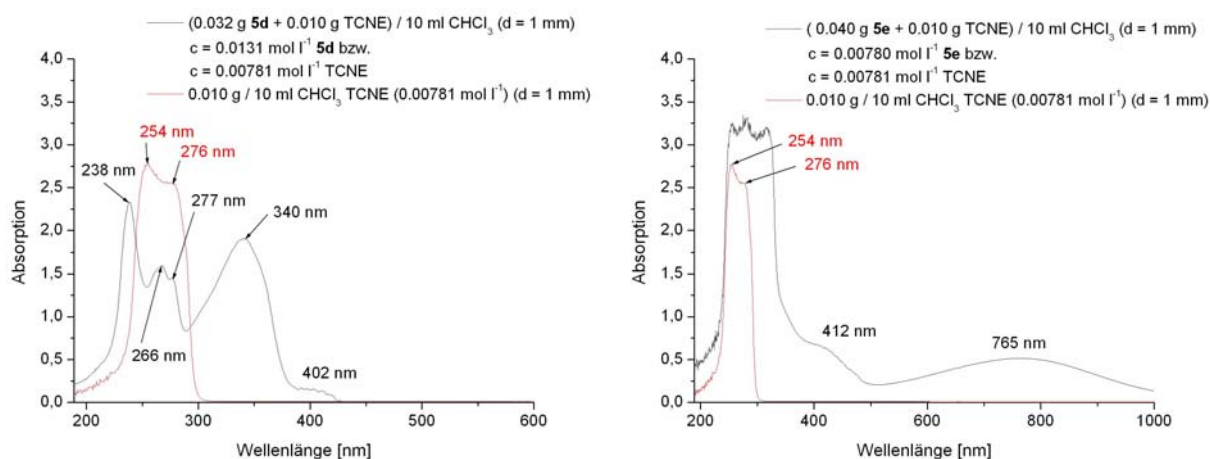


Abb. 42: UV/VIS-Spektren der Mischungen aus den fünfgliedrigen Heterocyclen **5d** bzw. **5e** und TCNE in CHCl_3 (Meßbedingungen: 1 mm Quarzküvette, Raumtemperatur)

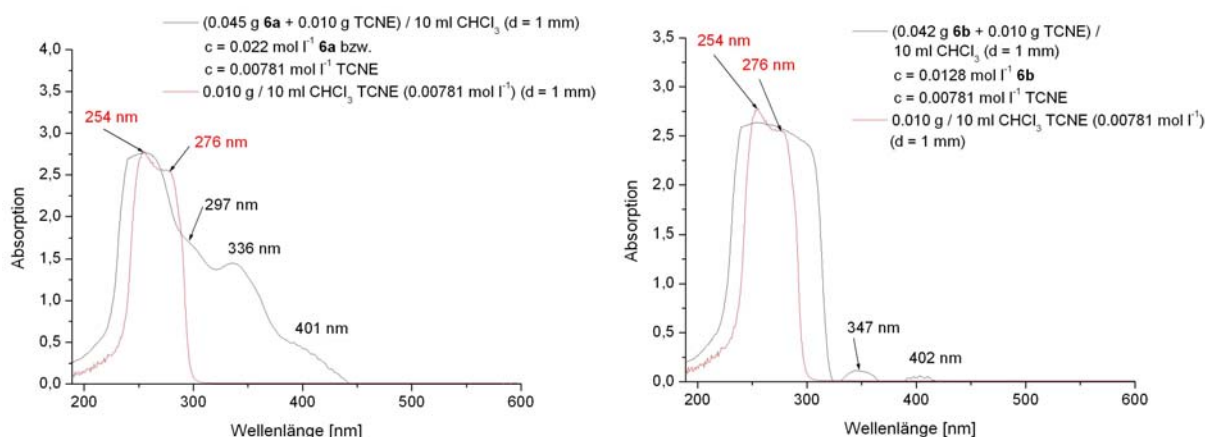


Abb. 43: UV/VIS-Spektren der Mischungen aus den sechsgliedrigen Heterocyclen **6a** bzw. **6b** und TCNE in CHCl_3 (Meßbedingungen: 1 mm Quarzküvette, Raumtemperatur)

Alle in den Abb. 42 und 43 abgebildeten UV / VIS-Spektren der Mischungen (**5d** + TCNE: gelblich, **5e** + TCNE: rot, **6a** + TCNE: gelblich, **6b** + TCNE: gelblich) aus verschiedenen heterocyclischen Aminodisilanen und TCNE in Chloroform enthalten zusätzliche Banden, die $n \rightarrow \sigma^*$ Übergängen in $-\text{NMe}$ bzw. $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen in $-\text{NPh}$ substituierten Disilanen zugeordnet werden. Neben der in allen Spektren zu beobachtenden Bande bei ≈ 400 nm zeigt das UV/VIS-Spektrum der Mischung aus Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentans] (**5e**) und TCNE eine neue Bande bei 765 nm. Dieser Befund bestätigt die visuelle Beobachtung einer starken Rotfärbung der Lösung der Mischung ebenso wie eine rötliche Verfärbung beim bloßen Vermischen der beiden Feststoffe TCNE und **5e** unter Inertgas. Aus der Literatur ist kein anderes substituiertes Oligosilan bekannt, welches mit TCNE eine so weit im sichtbaren Bereich liegende Bande hervorruft. Daher wurden die Grenzorbitale von **5e** bzw. von TCNE näher betrachtet (Abb. 44).

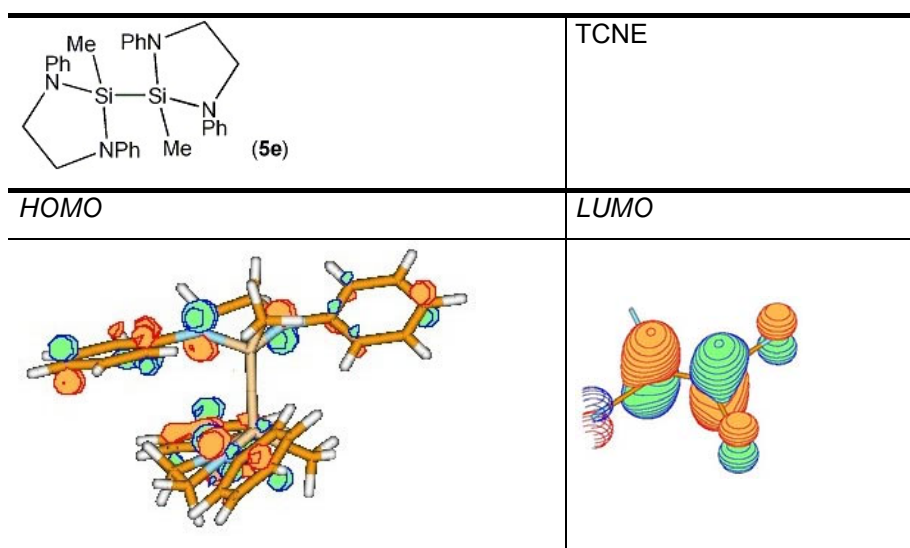


Abb. 44: Grenzorbitale des Silacyclopentans **5e** (HOMO) und von TCNE (LUMO) ^[266]

Wie in Abb. 45 zu sehen ist, sind am HOMO des Diazasilacyclopentans **5e** die N-Atome und die Phenylringe beteiligt. Daher ist davon auszugehen, daß die Si-Si-Bindung bei einer CT-Komplexbildung dieses Moleküls mit TCNE nur eine untergeordnete Rolle spielt.

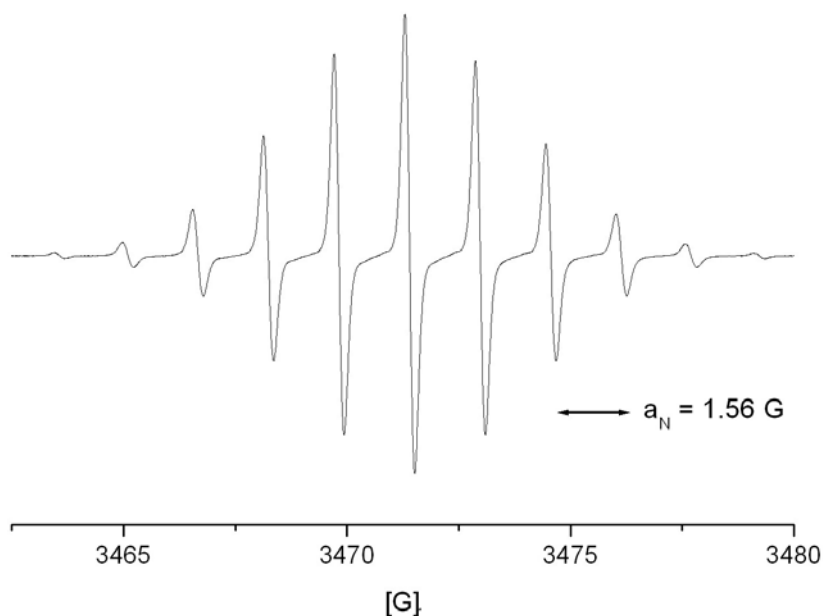


Abb. 46: ESR-Spektrum der Mischung aus **5e** und TCNE in CHCl₃

^[266] Berechnung der MO's mittels des Programmpakets GAUSSIAN 98 unter Verwendung der HARTREE-FOCK-Methode und dem Basissatz: 6-311+G(2d,p) (vorangegangene Geometrieoptimierung mit 6-31G(d)).

Die mittels UV/VIS-Spektroskopie untersuchte Mischung ergibt auch ein gut aufgelöstes ESR-Signal ($g = 2.00$), Abb.46. Unerwarteterweise zeigt es eine Aufspaltung in 11 Linien mit einer Kopplungskonstante von $a_N = 1.55$ G (Abb. 45). Das TCNE-Radikalkation allein liefert eine Aufspaltung in 9 Linien ($N = 2n_k I_k + 1 = 9$ mit $n_k = 4$ und $I_k(^{14}\text{N}) = 1$), jedoch stimmt die für das TCNE-Radikalanion angegebene Kopplungskonstante ($a_N = 1.56$ G) gut mit der von uns gefundenen überein ^[267,268]. Wahrscheinlich koppelt das gebildete TCNE-Radikalanion mit Protonen des Disilanolmoleküls, wodurch das veränderte Aufspaltungsmuster hervorgerufen wird.

Betrachtet man die Situation von **5e** im Kristall, dann findet man eine Schichtung der Moleküle von **5e** entlang der Silaimidazolidin-Hälften vor (Abb. 46). Es ist denkbar, daß ähnlich anderen CT-Komplexen von TCNE ^[268] eine Einlagerung der TCNE-Moleküle zwischen die Schichten stattfindet. Diese geometrische Anordnung würde eine Elektronenübertragung vom Disilan auf das TCNE und dadurch dessen Radikalbildung begünstigen.

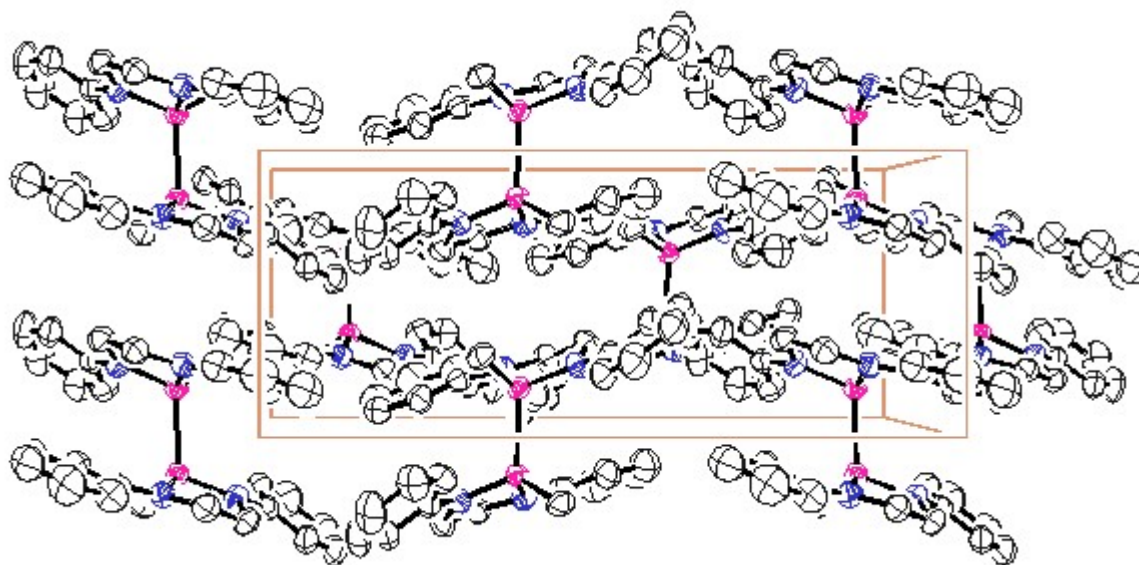


Abb. 46: Molekülanordnung von Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5e**) in der Elementarzelle (entlang der z-Achse)

Die Ergebnisse der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen der Cyclotetrasilane **4a** und **4b** sind in Abb. 47 dargestellt.

^[267] W. D. Phillips, J. C. Rowell, S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 33 (1960) 626.

^[268] B. Uno, N. Okumura, K. Seto, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 3064.

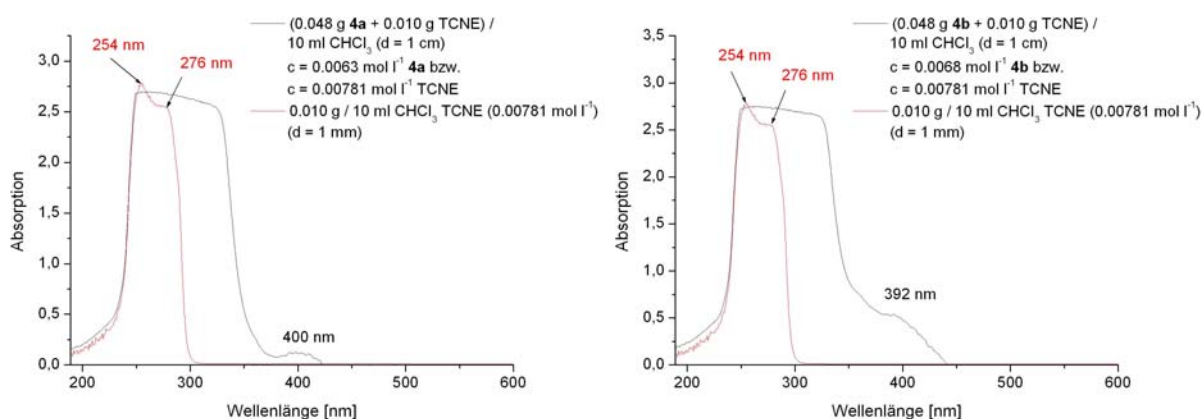


Abb. 47: UV/VIS-Spektren der Mischungen aus den Cyclotetrasilanen **4a** bzw. **4b** und TCNE in CHCl₃ (Meßbedingungen: 1 cm bzw. 1 mm Quarzküvette, Raumtemperatur)

Die UV/VIS-Spektren der gelblichen Mischungen in konzentrierter Lösung enthalten eine neue Bande bei $\lambda \approx 400$ nm. Die von Traven und West ^[257] bezüglich CT-Wechselwirkung mit TCNE getesteten Polysilane zeigten ebenfalls Banden in diesem Bereich, die einer CT-Wechselwirkung der Polysilane mit dem π -Akzeptor TCNE zugeordnet worden sind. Die Photoelektronen-Spektroskopie-Untersuchungen von Sakurai et al. ^[258] bestätigten, daß die CT-Banden dieser Systeme $\sigma \rightarrow \pi^*$ Übergängen vom Polysilan auf den π -Akzeptor entsprechen.

Auch diese Beobachtungen unterstützen die aufgrund der Lage der CT-Bande und der berechneten Grenzorbitale aufgestellte Vermutung einer überwiegenden Beteiligung der Diazasilacyclopentan-Hälften anstatt der Si-Si-Bindung an einer CT-Wechselwirkung mit TCNE.

6 Zusammenfassung und Ausblick

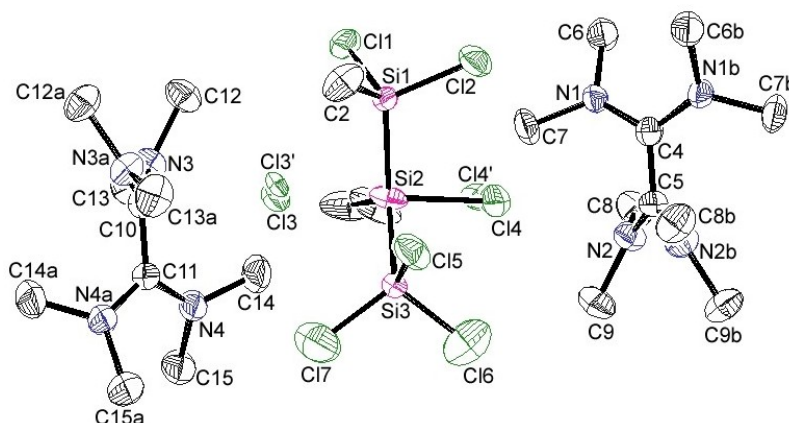
Anliegen dieser Arbeit war es, Systeme Chlorosilan / Amin bezüglich deren Relationen zwischen elektronischer Situation, Molekülstruktur und Reaktivität zu untersuchen. Schwerpunkte waren die Reaktionen der Disproportionierung von Disilanen mit elektronenreichen Alkenen sowie die Synthese neuer Cyclooligosilane durch Aminierung von Disilanen. Die Oligosilane sollten auf ihre potentielle Donorwirkung gegenüber elektronendefizienten π -Alkenen und mögliche CT-Komplexbildung untersucht werden.

1,2-Dichlorotetramethyldisilan, 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan, eine 9 : 1 - Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan und Pentachloromethyldisilan, Hexachlorodisilan und Decachlorocyclopentasilan wurden bezüglich ihrer Spaltbarkeit durch die Alkene Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen (TDAE) und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (TPDA) in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln getestet.

Das 1,2-Dichlorotetramethyldisilan wurde dabei, wie aufgrund seiner geringen Akzeptorstärke erwartet, weder von TDAE noch von TPDA angegriffen.

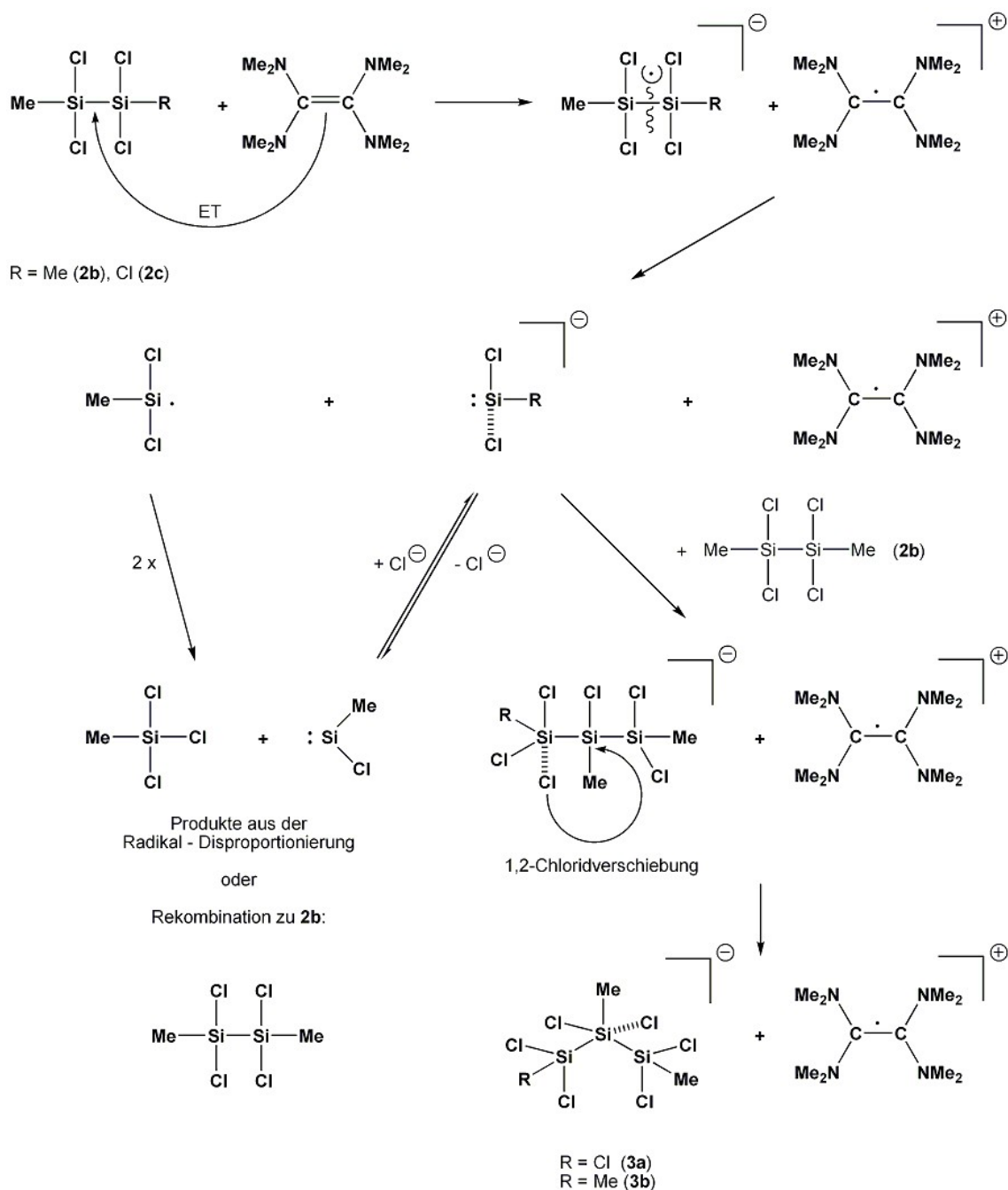
Die anderen Oligosilane verhalten sich wie Elektronen-Akzeptoren gegenüber den zugesetzten Alkenen.

Erstaunlicherweise findet man im Falle der perchlorierten Silane zu wenig bzw. keine Oligosilane in Relation zu dem gebildeten Monosilan. Dagegen wird, anders als bei einer klassischen Säure-Base-Disproportionierungsreaktion von Disilanen mit Aminen, in jedem Fall die Bildung eines roten Niederschlages beobachtet, von dem bei der Reaktion der Disilanmischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan und Pentachloromethyldisilan mit TDAE Kristalle isoliert werden konnten. Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigte, daß damit ein Schlüssel-Produkt für eine Ein-Elektronenübertragungs-Reaktion zwischen dem Alken TDAE und dem Disilan gefunden wurde.



ESR-Untersuchungen an den Kristallen und der Reaktionslösung unterstützen die Annahme eines unter **Single-Electron-Transfer** ablaufenden neuen Typs der Disproportionierung von Disilanen.

Ausgehend davon wurde ein neuer Vorschlag für den Prozeß-Mechanismus unter Bezug auf dieses bisher unbekannte Reaktionsverhalten von Disilanen als potentielle Elektronen-Akzeptoren gegenüber elektronenreichen Alkenen formuliert.



Ab-initio-Berechnungen unterstützen den vorgestellten Mechanismus-Vorschlag.

Die analoge Reaktion dieser Disilanmischung und TDAE in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril verläuft mit höherer Effektivität bezüglich der Disproportionierung der Disilane und, wie die Bildung des Dichlorides $[\text{TDAE}]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3c**) zeigt, werden in der Gesamtbilanz zwei Elektronen vom Alken übertragen.

Auch die zu Vergleichszwecken durchgeführte Umsetzung von Hexachlorodisiloxan mit TDAE zeigte schon bei milden Reaktionsbedingungen, daß hier unter Spaltung der stabilen Si-O-Bindung, oligomere Siloxane neben Tetrachlorosilan gebildet wurden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zur vollständigen Umsetzung des Disiloxans. Eine Linienverbreiterung der Signale des TDAE in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deutete ebenso, wie die dem Radikalkation des TDAE zugeordneten und im IR-Spektrum der Reaktionsmischung gefundenen Schwingungsbanden auf die Bildung des $[\text{TDAE}]^{+\bullet}$ -Radikalkations hin. Seiner Bildung sollte eine Ein-Elektronenübertragung vom Alken auf das Disiloxan vorausgehen.

Für eine Chelatbildung des TDAE mit den verwendeten Disilanen bzw. dem Disiloxan oder einem intermediär gebildeten Silylen wurden keine Indizien gefunden.

Die Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Disilanen und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (TPDA) zeigten im Falle des 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilans, der 9 : 1 - Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan und Pentachloromethyldisilan und des Hexachlorodisilans eine Farbveränderung der Reaktionsmischungen und die Bildung der erwarteten Monosilane. Allerdings wurden keine Oligosilane gefunden! Die Ausfällung eines Niederschlages wurde nur im Falle des Hexachlorodisilans beobachtet. In seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren war eine starke Linienverbreiterung für die TPDA Signale zu erkennen, was auch in diesem Fall auf die Bildung eines Radikalkations hindeutet. Die geringe Menge und die schlechte Qualität der Kristalle erschwerten bzw. verhinderten bisher röntgenspektroskopische Kristallstrukturuntersuchungen.

In fortführenden Arbeiten sollten daher weitere Versuche zur Kristallzüchtung aus den bei den Umsetzungen der Disilane mit TDAE bzw. TPDA entstandenen Feststoffen unternommen werden, um die dargelegten Mechanismus-Vorstellungen festigen zu können.

Durch Aminierung von Chloromonosilanen bzw. -germanen mit disubstituierten Ethylendiaminen gelang die Synthese mehrerer neuer Silaimidazolidine bzw. heterocyclischer Germaniumverbindungen.

Von drei dieser Verbindungen wurde die Molekülstruktur mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufgeklärt.

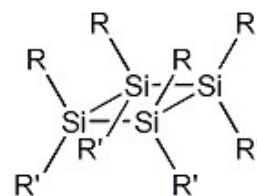
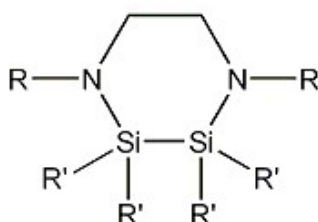
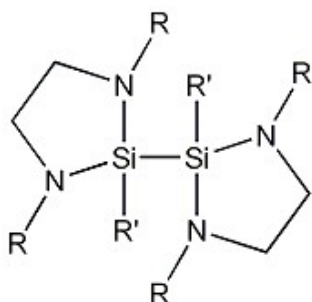
Auch Chloromethyldisilane bildeten mit dialkyl- bzw. -arylsubstituierten Ethylendi-aminen heterocyclische Disilane. Über die Anzahl der Chlorfunktionalitäten am Si-Atom in den Disilanen ließ sich die gebildete Ringgröße steuern. So wurden durch Umsetzung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan Diazadisilacyclohexan-Derivate erhalten. Die Verwendung höherchlorierter Disilane, wie z.B. 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan führte ausschließlich zur Bildung von Fünfringstrukturen (obwohl hier auch die Bildung eines sechsgliedrigen Heterocyclus möglich wäre). Ab-initio-Berechnungen ergeben eine deutliche Begünstigung der Bildung von Fünf- gegenüber der von Sechsringen.

Die Umsetzung der Amine mit Disilanen führte neben den gewünschten oligomeren Aminosilanen auch zu Folgeprodukten der bei dieser Reaktion nicht auszuschließenden katalysierten Disproportionierung der Disilane. Dabei wurden nicht nur Folgeprodukte des jeweils erwarteten Monosilans sondern auch N-H-Insertionsprodukte von Silylenen gefunden.

Durch die erfolgreichen Synthesen dieser heterocyclischen Systeme konnten Kenntnislücken zu ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen und IR-Daten geschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang zusätzlich die Aufklärung der Molekülstruktur des 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilans.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen einiger der synthetisierten oligomeren cyclischen Verbindungen, mit dem unten dargestellten prinzipiellen Gerütaufbau, ergaben für alle untersuchten Cyclen schwache CT-Wechselwirkungen mit dem π -Akzeptor Tetracyanoethylen (TCNE).



Vergleichende Untersuchungen der Systeme Si-Cyclus / TCNE belegen, daß die verwendeten Diazasilacyclopentan-Skelette einen vielversprechenden Grundgerüstbaustein für neue Oligosilanverbindungen liefern, die wiederum geeignete Edukte für CT-Wechselwirkungen mit π -Akzeptoren darstellen.

Weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet könnten ein interessantes Arbeitsfeld mit hohem Anwendungspotential eröffnen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Edukte und Produkte wurden alle Synthesen und die sich anschließenden analytischen Untersuchungen anaerob (Argonatmosphäre) durchgeführt. Dabei kamen die Standardschlenktechnik und getrocknete Lösungsmittel zum Einsatz. Zur Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel (n-Hexan, Toluol, THF, Diethylether, NEt_3) wurden diese über KOH vgetrocknet und anschließend mehrfach über Natrium / Benzophenon im Umlauf destilliert, bis die Trocknung des Lösungsmittels durch eine Blaufärbung der Reaktionsmischung indiziert wurde. Chloroform dagegen wurde mit konzentrierter H_2SO_4 ausgeschüttelt, mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 vgetrocknet und anschließend von P_2O_5 abdestilliert. Die absolutierten Lösungsmittel wurden bis zur Verwendung in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Sowohl die Alkene TDAE, TPDA und TCNE als auch das Hexamethyldisilan wurden von der Firma FLUKA Chemie AG käuflich erworben. Die Reinigung von TDAE erfolgte mittels Vakuumdestillation. Das TCNE wurde vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt. TPDA wurde ebenso wie die Monosilane bzw. -germane, (ABCR) und das N,N'-Diphenylethylendiamin ohne weitere Reinigung verwendet. N,N'-Dimethylethylendiamin dagegen wurde zur Trocknung von CaH_2 abdestilliert und unter Inertgas in einem Schlenkgefäß aufbewahrt. Hexachlorodisilan und Hexachlorodisiloxan konnten ebenfalls von ABCR gekauft und direkt eingesetzt werden. Das Decachlorocyclopentasilan wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. K. Hassler (TU Graz) überlassen. Die technische Disilanfraktion (DSF) wurde von der Firma Wacker-Chemie erhalten. Vor deren weiterer Umsetzung wurde die DSF in einem Temperaturbereich von 150 – 160 °C mittels Destillation gereinigt. Das verwendete wasserfreie AlCl_3 stammte noch aus DDR-Altbeständen. Das cyclo-Hexyl-Si- Cl_2 Ph wurde freundlicherweise von Frau DC H. Lange zur Verfügung gestellt.

7.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme aller Spektren in Lösung erfolgte an einem BRUKER DPX 400 bei 20 °. Die Proben wurden unter Inertgas in Glasröhrchen mit 7 mm Außendurch-

messer überführt, abgeschmolzen und diese in 10 mm NMR Röhrchen vermessen. Wenn nicht anders vermerkt, sind alle ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Messungen auf den internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bezogen. Für die ^{15}N -Spektren wurde Nitromethan als externer Standard verwendet (δ_{N} : 0 ppm). Als Lösungsmittel kamen CDCl_3 und CD_3CN zum Einsatz.

^1H -NMR-Spektren wurden bei 400.13 MHz, ^{13}C -NMR-Spektren bei 100.62 MHz, ^{15}N -NMR-Spektren bei 40.54 MHz und ^{29}Si -NMR-Spektren bei 79.48 MHz Resonanzfrequenz aufgenommen.

Die Aufnahme der ^{13}C - und ^{29}Si -CP-MAS-Spektren der Verbindung **3a** / **b** erfolgte an einem BRUKER MSL 300 NMR Spektrometer (^{13}C : 75.47 MHz, ^{29}Si : 59.62 MHz Resonanzfrequenz). Die ^{29}Si -CP-MAS-Spektren der Aminooligosilane dagegen wurden an einem BRUKER AVANCETM 400MHz WB (79.51 MHz Resonanzfrequenz) aufgenommen.

7.3 ESR-Spektroskopie

Die Probenabfüllung in Glasröhrchen mit 7 mm Außendurchmesser erfolgte in einer Glovebox (MBraun Labmaster 130). Anschließend wurden diese abgeschmolzen. Zur Spektrenaufnahme diente ein BRUKER ESP 300 E Spektrometer [Mikrowellenfrequenz: 9722.051 MHz (X-Band), Mikrowellenleistung: 2000 W, Meßtemperatur: 25 °C).

7.4 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich von 4000 – 400 cm^{-1} als KBr-Preßling, in Lösung oder als Flüssigkeitsfilm zwischen zwei KBr-Platten in % Transmission kam ein FT-IR-Spektrometer NICOLET 510A zum Einsatz. Auch hier erfolgte die Probenpräparation in der Glovebox.

7.5 Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Raman-Spektren wurden die Proben in einer Glovebox in Kapillaren gefüllt und anschließend abgeschmolzen. Die Spektrenaufnahme erfolgte an einem BRUKER-RFS 100/S FT-Raman-Spektrometer (ND : YAG Laser, Wellenlänge: 1064 nm).

7.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden nach deren Vorbereitung in der Glovebox an einem UV/VIS-Spektrometer SPECORD S100 in 1 mm bzw 1 cm Suprasil-Quarz-Küvetten bei Raumtemperatur aufgenommen

7.7 GC/MS-Messungen

Die Aufnahme der GC/MS-Spektren erfolgte an einem 70 eV HEWLETT PACKARD 5890 Series II / 5971 Series GC/MS-System (Ionisationsenergie: 70 eV, Säule: 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, gefüllt mit Phenylmethylpolysiloxan, Säulentemperatur: 80 °C (3 min) / 20 K min⁻¹, Trägergas: Helium 0.5 ml / min).

7.8 Elementaranalysen

Die Elementgehalte C, H, N wurden in eine Halbmikroapparatur VOSS-HERAEUS CHN-O-RAPID (Hanau) bestimmt.

Zur Chlorbestimmung diente der Aufschluß nach Schöniger^[269]. Dabei gibt man 5-10 mg Substanz auf ein chlorfreies Filterpapier und entzündet dieses in einem Platinnetz. Letzteres wird danach sofort in einen mit Sauerstoff und Wasser (versetzt mit 5 Tropfen 30 %iger H₂O₂-Lösung) gefüllten Erlenmeyerkolben eingebracht. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die Mischung kurz zum Sieden, läßt abkühlen und titriert die Lösung anschließend gegen Tashiro mit einer 0.01 – 0.02 N NaOH^[19].

Bei der Siliciumbestimmung werden 100-150 mg der zu analysierenden Substanz in einem Platintiegel mit konzentrierter H₂SO₄ aufgeschlossen, nach beendeter Reaktion abgeraucht und der abgekühlte Rückstand nochmals mit konzentrierter H₂SO₄ und rauchender HNO₃ versetzt. Nach beendeter Reaktion wird erneut abgeraucht und anschließend der Rückstand bei 900 °C 2 h im Muffelofen geglüht. Die Auswaage erfolgt nun als SiO₂.

^[269] DIN 53474, Prüfung von Kunststoffen, Kautschuk und Elastomeren, Bestimmung des Chlorgehaltes.

7.9 *Ab-initio-Berechnungen*

Alle Moleküloptimierungen, Frequenz- und NMR-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 ^[201] unter Nutzung der HARTREE-FOCK-Methode durchgeführt. Die Verifizierung aller berechneten Molekülstrukturen als lokale Minima erfolgte anschließend durch eine Frequenzberechnung der optimierten Strukturen (HF/6-31G(d)). Den berechneten ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebungen wurde die absolute Abschirmung von TMS zugrunde gelegt, bezogen auf das gleiche Niveau (HF/6-311+G(2d,p)).

7.10 *Kristallstrukturanalysen*

Die Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **3a** und **3c** wurden von Herrn Dr. Rheinwald an der TU Chemnitz am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Dazu diente ein BRUKER AXS SMART 1K CCD mit monochromatisierter MoK α Strahlung. Die Dimensionen der Elementarzellen wurden mit dem Programm SMART ^[270] bestimmt. Zur Datenintegration und Verfeinerung der Parameter der Elementarzelle diente das Programm SAINT ^[270]. Die Raumgruppen wurden mit Hilfe des Programmes XPREP ^[270] bestimmt. Für alle Daten wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS ^[271] durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELX-97 ^[272]), verfeinert nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-97) und mit ORTEP-3 ^[273] gezeichnet. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Ellipsoide an den Nichtwasserstoffatomen mit 50 % Wahrscheinlichkeits-Niveau dargestellt.

Die Verbindungen **2Nd**, **2Nj**, **1Nka**, **2Ni**, **5e**, **5g**, **6b** und **4b** wurden von Herrn Dr. Borrmann gemessen, gelöst und verfeinert. Die Messungen erfolgten an einem RIGAKU AFC7 mit MERCURY CCD mit monochromatisierter MoK α Strahlung. Für die Datensammlung, Verfeinerung der Elementarzellen sowie die Datenreduktion wurde das Programmpaket CRYSTAL CLEAR ^[274] verwendet.

^[270] Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 1998.

^[271] G.M. Sheldrick, SADABS V2.01, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 2000.

^[272] G.M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany 1997.

^[273] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 565.

^[274] CRYSTAL CLEAR: Rigaku Corp. (2000).

Weitere Details zu den oben aufgeführten Kristallstrukturanalysen sind in den Tabellen 25 - 29 zusammengestellt.

Soweit die Strukturen bereits publiziert wurden, sind die Daten beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt worden. Die entsprechenden CCDC Nummern sind in den Tabellen mit angegeben.

Tabelle 25:

Kristallographische Daten und experimentelle Details der Verbindungen **3a** und **3c**

Verbindung	3a [TDAE] ⁺⁺ [Cl ₂ MeSi–SiMeCl ₂ –SiCl ₃] [–]	3c [TDAE]Cl ₂ · MeCN
empirische Formel	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₇ N ₄ Si ₃	C ₁₂ H ₂₇ Cl ₂ N ₅
molare Masse (g mol ^{–1})	562.82	312.29
Kristallform	Stab	Block
Kristallfarbe	orange	farblos
Kristallgröße (mm ³)	0.38 × 0.18 × 0.16	1.0 × 0.60 × 0.35
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2/c	Pna2 ₁
Dimensionen der Elementarzelle:		
a (Å)	19.921(4)	13.1709(3)
b (Å)	9.550(17)	12.1745(3)
c (Å)	14.136(3)	10.5631(3)
β (°)	92.784 (4)	
Volumen (Å ³)	2686.3(8)	1693.78(7)
d _{ber.} (g cm ^{–3})	1.392	1.225
Z	4	4
F(000)	1164	672
Strahlung (λ, Å)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
lin. Absorptionskoeff. μ (mm ^{–1})	0.880	0.380
Meßtemperatur (K)	173(2)	173(2)
Bereich θ (°)	1.02 - 30.86	2.28 - 30.36
Index Bereiche	–28 ≤ h ≤ 27	–18 ≤ h ≤ 10
	–13 ≤ k ≤ 11	–16 ≤ k ≤ 15
	–20 ≤ l ≤ 20	–7 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	20882	7651
unabhängige Reflexe	7745	3053
beobachtete Reflexe	3445	2785
Vervollständigung bis θ _{max} (%)	91.5	87.3
endg. R ₁ / wR ₂ [I > 2σ _I]	0.0855 / 0.2598	0.0272 / 0.0655
endg. R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.1931 / 0.3234	0.0320 / 0.0682
Goodness-of-fit von F ²	1.097	1.030
Max/min Restelektronen-		
dichte (e Å ^{–3})	0.908 / –1.438	0.157 / –0.231
CCDC Nummer	179841	179842

Tabelle 26:

Kristallographische Daten und experimentelle Details der Verbindungen **2Nd** und **2Nj**

Verbindung	2Nd	2Nj
	$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NPhCH}_2)_2$	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPhCH}_2)_2$
empirische Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_1$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}_1$
molare Masse (g mol^{-1})	309.26	268.43
Kristallform	Block	Block
Kristallfarbe	farblos	gelblich
Kristallgröße (mm^3)	$0.25 \times 0.24 \times 0.16$	$0.31 \times 0.22 \times 0.19$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pmn}2_1$	$\text{Pmn}2_1$
Dimensionen der Elementarzelle:		
a (Å)	15.167(3)	15.0915(18)
b (Å)	7.5897(16)	7.4527(10)
c (Å)	6.5488(8)	6.8597(9)
β (°)		
Volumen (\AA^3)	753.9(2)	771.53(17)
$d_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1.362	1.155
Z	2	2
F(000)	320	288
Strahlung (λ , Å)	$\text{MoK}\alpha$ (0.71073)	$\text{MoK}\alpha$ (0.71073)
lin. Absorptionskoeff. μ (mm^{-1})	0.497	0.141
Meßtemperatur (K)	295(2)	295(2)
Bereich θ (°)	2.6835 - 28.2812	2.70 - 27.00
Index Bereiche	$-15 \leq h \leq 17$ $-9 \leq k \leq 8$ $-7 \leq l \leq 7$	$-17 \leq h \leq 17$ $-9 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	6283	5606
unabhängige Reflexe	1366	1565
beobachtete Reflexe	1290	1396
Vervollständigung bis θ_{max} (%)	99.7	92.5
endg. R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0428 / 0.1135	0.0451 / 0.0957
endg. R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0466 / 0.1153	0.0530 / 0.0986
Goodness-of-fit von F^2	1.092	1.129
Max/min Restelektronen- dichte (e \AA^{-3})	0.303 / -0.341	0.164 / -0.119

Tabelle 27:

Kristallographische Daten und experimentelle Details der Germaniumverbindungen
1Nka und **2NI**

Verbindung	1Nka O[(GePh ₂) ₂ (NMeCH ₂) ₂]	2NI Me ₂ Ge(NPhCH ₂) ₂
empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ Ge ₂ N ₂ O ₁	C ₁₆ H ₂₀ Ge ₁ N ₂
molare Masse (g mol ⁻¹)	555.72	312.93
Kristallform	Block	Block
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße (mm ³)	0.20 × 0.20 × 0.20	0.34 × 0.28 × 0.23
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
Dimensionen der Elementarzelle:		
a (Å)	18.6999(14)	10.7068(9)
b (Å)	8.6560(7)	10.8919(4)
c (Å)	16.0147(10)	14.2779(5)
α (°)		69.475(7)
β (°)	97.490(4)	87.213(11)
γ (°)		89.077(11)
Volumen (Å ³)	2570.1(3)	1557.51(15)
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1.436	1.335
Z	4	4
F(000)	1136	648
Strahlung (λ, Å)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
lin. Absorptionskoeff. μ (mm ⁻¹)	2.361	1.956
Meßtemperatur (K)	293(2)	295(2)
Bereich θ (°)	2.20 - 29.00	2.38 - 25.00
Index Bereiche	-25 ≤ h ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 10
	-11 ≤ k ≤ 8	-12 ≤ k ≤ 12
	-21 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ l ≤ 16
gemessene Reflexe	16315	14650
unabhängige Reflexe	3392	5286
beobachtete Reflexe	2967	3992
Vervollständigung bis θ _{max} (%)	99.4	96.3
endg. R ₁ / wR ₂ [I > 2σ _I]	0.0376 / 0.0875	0.0530 / 0.1165
endg. R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0453 / 0.0910	0.0799 / 0.1257
Goodness-of-fit von F ²	1.109	1.071
Max/min Restelektronen- dichte (e Å ⁻³)	0.978 / -0.551	0.705 / -0.369

Tabelle 28:

Kristallographische Daten und experimentelle Details der Verbindungen **5e** und **5g**

Verbindung	5e [MeSi(NPhCH ₂) ₂] ₂	5g [ClSi(NPhCH ₂) ₂] ₂
empirische Formel	C ₃₀ H ₃₄ N ₄ Si ₂	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Si ₂
molare Masse (g mol ⁻¹)	506.79	547.62
Kristallform	Block	Block
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße (mm ³)	0.51 × 0.37 × 0.21	0.36 × 0.20 × 0.20
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pbcn
Dimensionen der Elementarzelle:		
a (Å)	7.5468(4)	7.4902(5)
b (Å)	18.6723(11)	19.6801(14)
c (Å)	19.5591(9)	18.3061(15)
β (°)		
Volumen (Å ³)	2756.2(3)	2698.5(3)
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1.221	1.348
Z	4	4
F(000)	1080	1144
Strahlung (λ, Å)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
lin. Absorptionskoeff. μ (mm ⁻¹)	0.155	0.355
Meßtemperatur (K)	295(2)	295(2)
Bereich θ (°)	2.18 - 27.99	2.07 - 27.00
Index Bereiche	-9 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9
	-18 ≤ k ≤ 24	-22 ≤ k ≤ 25
	-25 ≤ l ≤ 25	-23 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	25957	28874
unabhängige Reflexe	6624	2955
beobachtete Reflexe	6160	2753
Vervollständigung bis θ _{max} (%)	99.8	99.9
endg. R ₁ / wR ₂ [I > 2σ _I]	0.0524 / 0.1358	0.0777 / 0.1706
endg. R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0570 / 0.1386	0.0846 / 0.1739
Goodness-of-fit von F ²	1.094	1.370
Max/min Restelektronen- dichte (e Å ⁻³)	0.323 / -0.238	0.569 / -0.226

Tabelle 29:

Kristallographische Daten und experimentelle Details der Verbindungen **6b** und **4b**

Verbindung	6b [Me ₂ SiNPhCH ₂] ₂	4b
empirische Formel	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ Si ₂	C ₄₈ H ₆₀ Si ₄
molare Masse (g mol ⁻¹)	326.59	749.32
Kristallform	Chip	Block
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße (mm ³)	0.97 × 0.4 × 0.32	0.41 × 0.38 × 0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ /c
Dimensionen der Elementarzelle:		
a (Å)	9.0081(7)	45.135(6)
b (Å)	8.4125(8)	12.6795(14)
c (Å)	12.5693(9)	24.740(4)
β (°)	95.811(4)	101.819(6)
Volumen (Å ³)	947.61(13)	13858(3)
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1.145	1.077
Z	2	12
F(000)	352	4848
Strahlung (λ, Å)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)
lin. Absorptionskoeff. μ (mm ⁻¹)	0.186	0.158
Meßtemperatur (K)	295(2)	295(2)
Bereich θ (°)	2.27 - 28.99	1.65 - 26.00
Index Bereiche	-12 ≤ h ≤ 12	-53 ≤ h ≤ 54
	-11 ≤ k ≤ 8	-15 ≤ k ≤ 15
	-17 ≤ l ≤ 17	-30 ≤ l ≤ 30
gemessene Reflexe	12990	195045
unabhängige Reflexe	4549	27097
beobachtete Reflexe	4396	26757
Vervollständigung bis θ _{max} (%)	99.6	99.4
endg. R ₁ / wR ₂ [I > 2σ _I]	0.0384 / 0.1037	0.0988 / 0.2305
endg. R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0397 / 0.1049	0.1001 / 0.2312
Goodness-of-fit von F ²	1.044	1.412
Max/min Restelektronen- dichte (e Å ⁻³)	0.302 / -0.240	0.439 / -0.205

7.11 *Synthese und Charakterisierung der Chloromethyldisilane*

7.11.1 1,2-Dichloromethyldisilan (2a)

Das Disilan **2a** ^[189] wurde durch Suspendierung von Hexamethyldisilan (28.1 g, 191.9 mmol) mit wasserfreiem AlCl₃ (50.7 g, 380.0 mmol) und anschließend vorsichtigem Zutropfen von Acetylchlorid (33.8 g, 430.5 mmol) bei 0 °C dargestellt. Danach wurde die Reaktionsmischung über 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion kondensierte man **2a** mittels Kälte-destillation (–78 °C) um. Redestillation (Kp = 148 °C) ergab 28 g (78 %) von **2a**.

Charakterisierung von 2a:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.55 (s)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.2 (¹J_{SiC} = 48.9 Hz)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

17.4

7.11.2 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (2b) und Pentachloromethyldisilan (2c)

Die Chlorierung der technischen Disilanfraktion (DSF) mit Acetylchlorid / AlCl₃ bei 125 °C wurde wie bei Lehnert et al. beschrieben durchgeführt ^[103]. So wurden 340.0 g destillierter DSF in einen mit einem Rückflußkühler, Tropftrichter, Thermometer und KPG-Rührer ausgestatteten 750-ml-Sulfierkolben gegeben. Unter Argonspülung füllte man dazu 280 g (2105 mmol) wasserfreies AlCl₃. Zu der entstandenen Suspension wurden dann langsam unter Rühren 204 g (2598 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Dabei erwärmt sich die Mischung stark und man kann eine Verfärbung derselbigen von gelb-orange nach dunkelbraun beobachten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 20 h auf 120-125 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die obere flüssige Phase durch Dekantieren von dem zähflüssigen, schwarzen Rückstand im Sulfierkolben getrennt und mittels Vakuumdestillation (Kp: 37-39 °C, 4 Torr) vorgereinigt. Anschließend wurde nochmals unter Normaldruck destilliert (Kp: 154-156 °C). Das daraus

erhaltene Produkt bestand jedoch lediglich zu 90 % aus **2a**. Die restlichen 10 % waren Pentachloromethylidisilan (**2c**).

Charakterisierung von 2b ^[103,189]:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.99 (s)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

5.1 (¹J_{SiC} = 58.4 Hz)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

17.6

GC/MS:

m/e: 228 [M⁺], 213 [M⁺-Me], 193 [M⁺-Cl], 113 [M⁺-SiMeCl₂], 93 [M⁺-SiCl₃], 78 [M⁺-SiMeCl₃], 63 [M⁺-SiMe₂Cl₃]

Charakterisierung von 2c ^[275]:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.06 (s)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

4.9 (¹J_{SiC} = 60.7 Hz)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

δ^A: 13.7, δ^B: -0.8 (Cl₂MeSi^A-Si^BCl₃)

Durch eine zweite, wie oben beschriebene Umsetzung (jedoch wurde die Reaktionsmischung hier nur bis maximal 115 °C erwärmt!) und Reinigung gelang die Darstellung von NMR reinem Disilan **2a** (Kp: 153 °C).

7.12 Homogene Disproportionierung der Disilane

7.12.1 Disproportionierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (2a) mit TDAE in n-Hexan

2 g (10.74 mmol) des Disilans **2a** wurden in 3 ml n-Hexan gelöst. Dazu wurden tropfenweise unter Rühren 2.15 g (10.74 mmol) TDAE bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 5 h zeigte die NMR spektroskopische Untersuchung der Lösung, daß keinerlei Reaktion stattgefunden hat. So wurden lediglich die NMR-Signale des

^[275] U. Herzog, G. Roewer, J. Organomet. Chem. 544 (1997) 217.

eingesetzten Disilans beobachtet. Das gleiche Ergebnis konnte nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluß gefunden werden.

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.2 (**2a**)

41.0 (~NMe₂), 131.5 (C=C)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

17.4 (**2a**)

7.12.2 Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) mit TDAE in n-Hexan

Das Disilan **2b** (2.54 g, 11.14 mmol) wurde in 3 ml n-Hexan gelöst. Dazu wurden unter Rühren 2.23 g (11.14 mmol) TDAE bei Raumtemperatur gegeben. Eine sofortige Farbänderung von gelb nach orange und das Ausfallen eines roten Niederschlages konnten dabei beobachtet werden. NMR-Untersuchungen an der filtrierten Lösung zeigten lediglich die chemischen Verschiebungen der Edukte.

*Charakterisierung von **2b** ^[103,189] in der Reaktionsmischung:*

siehe Kapitel 7.11.2

Charakterisierung von TDAE in der Reaktionsmischung:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

2.52 (s)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

41.0 (~NMe₂), 131.5 (C=C)

Eine Wiederholung dieses Experiments, jedoch mit anschließendem zweistündigem Refluxieren der Reaktionsmischung ergab nach Filtration 2 % MeSiCl₃ (**1a**), 97 % **2b** und 1 % MeClSi(SiCl₂Me)₂ (**3**).

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

4.9 (**2b**)

9.6 (**1a**)

41.0 (~NMe₂), 131.5 (C=C) (TDAE)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

12.1 (**1a**)

17.6 (**2b**)

δ^A : -6.6, δ^B : 23.5 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

7.12.3 Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) mit TDAE in Dimethoxyethan (DME)

5.06 g (22.2 mmol) des Disilans **2b**, gelöst in 20 ml DME, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 4.44 g (22.2 mmol) TDAE versetzt. Erneut trat eine sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung und das Ausfallen eines Niederschlages auf. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der filtrierten Lösung ergab eine quantitative Zusammensetzung von 20 % MeSiCl₃ (**1a**), 70 % **2b**, 6.5 % MeClSi(SiCl₂Me)₂ (**3**) und 3.5 % MeSi(SiCl₂Me)₃ (**4**).

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

4.8 (**2b**)

9.2 (**1a**)

δ^A : -, δ^B : 7.3 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

δ^A : -12.5, δ^B : 9.1 [MeSi^A-(Si^BCl₂Me)₃] (**4**)

41.2 (b = 66 Hz) (~NMe₂), 131.7 (b = 55 Hz) (C=C) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

13.6 (**1a**)

18.8 (**2b**)

δ^A : -12.2, δ^B : 24.4 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

δ^A : -62.9, δ^B : 31.7 [MeSi^A-(Si^BCl₂Me)₃] (**4**)

7.12.4 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) und Pentachloromethyldisilan (**2c**) mit TDAE in n-Hexan

10 g der 9 : 1 – Mischung aus **2b** : **2c**, gelöst in 30 ml n-Hexan wurden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit 8.77 g (43.8 mmol) TDAE versetzt, woraufhin sofort eine Verfärbung der Lösung nach orange und eine rote Niederschlagsbildung (**3a**, **3b**) beobachtet wurde. Nachdem die Mischung über 2 h gerührt worden war wurde

der Niederschlag abgetrennt und die verbleibende Lösung getrennt vom Feststoff analysiert.

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

4.9 (**2b**)

9.6 (**1a**)

δ^A : -2.7, δ^B : 6.5 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

41.0 (~NMe₂), 131.5 (C=C) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

quantitative Zusammensetzung siehe Kapitel 7.12.2

12.1 (**1a**)

17.6 (**2b**)

δ^A : -6.6, δ^B : 23.5 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

*Charakterisierung von [TDAE]⁺⁺ [Cl₂MeSi^A-Si^BMeCl₂-Si^CCl₃]⁻ (**3a**) und [TDAE]⁺⁺ [Cl₂MeSi^A-Si^BMeCl₂-Si^AMeCl₂]⁻ **3b**:*

¹³C-CP-MAS-NMR:

siehe Tabelle 6, S. 56

²⁹Si-NMR:

siehe Tabelle 6, S. 56

IR (KBr-Preßling, 400-400 cm⁻¹):

siehe Abb. 25, S. 69

Elementaranalyse:

3a berechnet [%]:

C₁₂H₃₀Cl₇N₄Si₃ (562.82 g mol⁻¹): C, 25.6; H, 5.3; Cl, 44.1; N, 9.9; Si, 14.9

3b berechnet [%]:

C₁₃H₃₃Cl₆N₄Si₃ (542.36 g mol⁻¹): C, 28.8; H, 6.1; Cl, 39.2; N, 10.3; Si, 15.5

gefunden [%]: C, 29.1; H, 5.6; Cl, 40.0; N, 10.7; 14.3

7.12.5 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) und Pentachloromethyldisilan (**2c**) mit TDAE in Acetonitril

Eine Lösung aus 4.44 g einer 9 : 1 – Mischung (**2b** : **2c**) und 20 ml Acetonitril wurde bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 4.44 g (22.2 mmol) TDAE versetzt. Daraufhin trat neben einer Farbänderung eine Zweiphasenbildung ein.

Nach mehreren Stunden konnte außerdem die Bildung farbloser Kristalle (**3c**) beobachtet werden. Nach Abtrennung dieser durch Filtration wurden die beiden Phasen der Reaktionsmischung getrennt NMR-spektroskopisch untersucht.

Charakterisierung der CH₃CN-haltigen Phase:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

3.1 (**2b**)

10.9 (**1a**)

δ^A : -4.3, δ^B : 6.7 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

δ^A : -10.5, δ^B : 10.7 [MeSi^A-(Si^BCl₂Me)₃] (**4**)

40.1 (~NMe₂) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

siehe Abb. 10, S. 47

Charakterisierung der CH₃CN-armen Phase:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

5.1 (**2b**)

9.7 (**1a**)

δ^A : -2.2, δ^B : 6.6 [MeClSi^A-(Si^BCl₂Me)₂] (**3**)

δ^A : -12.2, δ^B : 9.3 [MeSi^A-(Si^BCl₂Me)₃] (**4**)

δ^A : -, δ^B : -11.4, δ^C : -, δ^D : - [(Cl₂MeSi^A)₂Si^BMe-Si^CClMe-Si^DCl₂Me] (**5**)

δ^A : -9.6, δ^B : 10.0 [MeSi^A-(Si^BCl₂Me)₂]₂ (**6**)

41.1 (~NMe₂), 131.4 (C=C) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

siehe Abb. 11 und 12, S. 48

*Charakterisierung von [TDAE]Cl₂ · MeCN (**3c**):*

Schmelzpunkt [°C]: 243-245

¹H-NMR (D₂O, TMS) in ppm:

3.30 (s), 3.59 (s) (~NMe₂), 2.06 (s) (CH₃CN)

¹³C-NMR (D₂O, TMS) in ppm:

41.4, 42.4 (~NMe₂), 154.9 (C-C)²⁺

IR (KBr-Preßling, 400-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν : 3052 (w), 3017 (w), 3972 (w), 2917 (w), 1672 (vs), 1658 (vs), 1515 (w),

1475 (ms), 1455 (m), 1422 (ms), 1404 (s), 1260 (ms), 1206 (ms), 1190 (ms),

1151 (w), 1111 (w), 1064 (w), 881 (ms), 872 (s), 856 (w), 721 (w), 653 (s), 498 (w)

Elementaranalyse:

berechnet [%]: $C_{12}H_{27}Cl_2N_5$ ($312.29 \text{ g mol}^{-1}$): C, 46.1; H, 8.7; Cl, 22.7; N, 22.4

gefunden [%]: C, 44.8; H, 8.6; Cl, 22.5; N, 18.7

ES-MS (EI, 70 eV, pos., Methanol + H_2O):

$m/e = 199 ([M^+] - 1)$, $113 ([CH-C(NMe_2)_2]^+)$

7.12.6 Disproportionierung von Hexachlorodisilan (2d) mit TDAE in n-Hexan

Hexachlorodisilan (3.12 g, 11.6 mmol), gelöst in 10 ml n-Hexan, wurden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit 2.32 g (11.6 mmol) TDAE versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich sofort nach orange und ein roter Niederschlag fiel aus (**3d**). Anschließend wurde die Lösung noch 1 h gerührt. Nach Abtrennung des Feststoffes wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurde eine quantitative Zusammensetzung von 64.1 SiCl_4 **1d**, 34.1 % $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ **2d**, 1.8 % $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_4$ **5d** bestimmt.

Charakterisierung der filtrierten Reaktionslösung:

^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

41.1 ($\sim\text{NMe}_2$) ($b = 154 \text{ Hz}$), 131.7 ($\text{C}=\text{C}$) ($b = 125 \text{ Hz}$) (**TDAE**)

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-18.5 (**1d**)

-6.1 (**2d**)

δ^A : -89.7, δ^B : 3.8 [$\text{Si}^A(\text{Si}^B\text{Cl}_3)_4$] (**5d**)

*Charakterisierung des Feststoffes $[\text{TDAE}]^+[\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3-\text{SiCl}_3]^-$ ^[276] (**3d**):*

IR (KBr-Preßling, $400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 2999 (m), 2949 (m), 1667 (vs), 1657 (vs), 1464 (ms), 1402 (ms), 1265 (w), 1177 (w), 1101 (ms), 1058 (ms), 868 (ms), 548 (vs), 528 (vs)

Raman (Kapillare, $4000\text{-}0 \text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 2999 (m), 2936 (s), 2896 (ms), 2857 (m), 2811 (m), 1555 (m), 1473 (m), 1460 (m), 1439 (m), 995 (w), 874 (w), 618 (m), 579 (m), 563 (m), 502 (m), 419 (m), 343 (m), 260 (s), 222 (m), 184 (m), 139 (s), 98 (m)

^[276] die Entstehung dieser Verbindung ist nicht eindeutig geklärt, Erläuterung dazu in Kapitel ab 4.3, S. 67 und Experimenteller Teil Kapitel 7.12.6, S. 143 und Kapitel 7.12.7, S. 144.

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$C_{10}H_{24}Cl_9N_4Si_3$ ($603.65 \text{ g mol}^{-1}$): C, 19.9; H, 4.0; Cl, 52.8; N, 9.2; Si, 13.9

gefunden [%]: C, 22.0; H, 4.1; Cl, 48.0; N, 8.8

7.12.7 Disproportionierung von Decachlorocyclopentasilan (2e) mit TDAE in n-Hexan

0.3 g (0.606 mmol) des Oligosilans **2e**, gelöst in 5 ml n-Hexan, wurden tropfenweise unter Rühren mit 0.12 g (0.606 mmol) TDAE bei Raumtemperatur versetzt. Es war erneut eine sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung nach orange und das Ausfallen eines roten Niederschlages (**3e**) zu beobachten.

Charakterisierung der filtrierten Reaktionslösung:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

41.1 ($\sim\text{NMe}_2$) ($b = 54 \text{ Hz}$), 131.7 ($\text{C}=\text{C}$) ($b = 72 \text{ Hz}$) (**TDAE**)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

siehe Kapitel 4.3, S. 67

*Charakterisierung des Feststoffes $[\text{TDAE}]^{+}[\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3\text{-SiCl}_3]^{-}$ ^[276] **3e**:*

IR (KBr-Preßling, $400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 2991 (m), 2898 (m), 2800 (m), 1703 (w), 1667 (vs), 1655 (vs), 1518 (w),
1460 (ms), 1443 (ms), 1401 (s), 1360 (w), 1258 (m), 1173 (m), 1098 (m),
1054 (ms), 1000 (m), 867 (ms), 527 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$C_{10}H_{24}Cl_9N_4Si_3$ ($603.65 \text{ g mol}^{-1}$): C, 19.9; H, 4.0; Cl, 52.8; N, 9.2; Si, 13.9

gefunden [%]: C, 21.6; H, 4.7; N, 8.0

7.12.8 Disproportionierung von Hexachlorodisiloxan (2f) mit TDAE in DME

Eine Lösung aus 1.5 g (5.4 mmol) Hexachlorodisiloxan **2f** in 5 ml DME wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.1 g (5.4 mmol) TDAE gegeben. Die Lösung behielt ihre gelbliche Färbung, jedoch fiel sofort nach der TDAE-Zugabe ein weißer-gelblicher Feststoff aus, der jedoch nicht näher untersucht wurde. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die dekantierte Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Charakterisierung der filtrierten Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

40.9 (~NMe₂), 131.5 (C=C) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-18.3 (**1d**)

δ^A: -71.4, δ^B: -45.3 [Cl₂Si^A(-O-Si^BCl₃)₂] (**3f**)

Anschließend wurde die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 1 h bei 80 °C getempert und davon erneut eine dekantierte Probe mittels NMR untersucht.

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

40.9 (~NMe₂) (b = 35 Hz), 131.5 (C=C) (b = 65 Hz) (**TDAE**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-18.2 (**1d**)

δ^D: -71.4, δ^M: -45.2 [Cl₂Si^D(-O-Si^MCl₃)₂] (**3f**)

δ^T: -95.9, δ^D: -71.1, 71.2, δ^M: 45.0, 45.1

[Cl₃Si^M-O-ClSi^T(O-Si^DCl₂-O-Si^MCl₃)(-O-Si^DCl₂-O-Si^DCl₂-O-Si^MCl₃)] (**7f**)

IR (als Film zwischen zwei KBr-Scheiben, 400-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 2897 (vs), 2807 (vs), 2188 (m), 1699 (w), 1658 (w), 1633 (w), 1473 (s),
1446 (s), 1348 (s), 1252 (s), 1212 (s), 1170 (vs), 1096 (vs), 1042 (vs), 1010 (vs)
935 (s), 852 (ms), 775 (m), 706 (ms), 654 (ms), 567 (ms), 527 (ms), 515 (ms)

Eine analog durchgeführter Blindversuch, bei dem lediglich das Disiloxan **2f** in DME gelöst und anschließend erwärmt wurde, zeigte in den NMR-Spektren lediglich die Signale des Eduktes bzw. des Lösungsmittels.

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

58.2, 71.9 (**DME**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-45.5 (**2f**)

7.12.9 Disproportionierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (**2a**) mit TPDA in DME

0.4 g (2.4 mmol) TPDA wurden in 2 ml DME gelöst, was zu einer rotbraunen, klaren Lösung führte. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 0,5 g (2.4 mmol) des Disilans **2a** zugetropft. Es trat keine optische Veränderung der Reaktions-

mischung auf. Nach einstündigem Rühren wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.9 (**2a**)

41.6 (~NMe₂), 115.2 (C_{ar}: C2, C3, C5, C6), 144.3 (C_{ar}: C1, C4) (**TPDA**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

18.3 (**2a**)

7.12.10 Disproportionierung einer 1 : 3 – Mischung aus 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (**2a**) und 1-Chloropentamethyldisilan (**2h**) mit TPDA in DME

Zu 0.8 g TPDA, gelöst in 3 ml DME (braune, klare Lösung) wurden unter Rühren 0.9 g der Disilanmischung aus **2a** und **2h** gegeben. Dabei trübte sich die Lösung leicht ein. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei lediglich die Edukte gefunden worden sind.

Charakterisierung der Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.9 (**2a**)

δ^A: 1.7, δ^B: 0.9 (ClMeSi^A-Si^BMe₃) (**2h**)

41.6 (~NMe₂), 115.2 (C_{ar}: C2, C3, C5, C6), 144.3 (C_{ar}: C1, C4) (**TPDA**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

18.3 (**2a**)

δ^A: 23.6, δ^B: -18.0 (ClMeSi^A-Si^BMe₃) (**2h**)

7.12.11 Disproportionierung von 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) mit TPDA in DME

1.1 g (6.4 mmol) TPDA wurden in 3 ml DME gelöst und anschließend unter Rühren mit 1.4 g (6.4 mmol) des Disilans **2b** versetzt. Die vor der Zugabe klare, braune Lösung entfärbte sich bei der Disilanzugabe. Danach wurde die erhaltene gelb-bräunliche Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die quantitative Auswertung kann der Tabelle 10 in Kapitel 4.5, S. 76 entnommen werden.

*Charakterisierung der Reaktionslösung:*¹³**C-NMR** (CDCl₃, TMS) in ppm:4.5 (**2a**)9.1 (**1a**)41.5 (~NMe₂), 115.1 (C_{ar}: C2, C3, C5, C6), 144.2 (C_{ar}: C1, C4) (**TPDA**)²⁹**Si-NMR** (CDCl₃, TMS) in ppm:13.6 (**1a**)18.8 (**2a**)**7.12.12 Disproportionierung einer 9 : 1 – Mischung aus 1,1,2,2-Tetrachlorodimethyldisilan (**2b**) und Pentachloromethyldisilan (**2c**) mit TPDA in DME**

Eine Lösung aus 1.0 g TPDA in 3 ml DME wird tropfenweise unter Rühren mit 1.4 g einer Disilanmischung aus **2b** und **2c** versetzt, wobei sich die Mischung aufhellt. Nach 1 h Rühren wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die quantitative Auswertung kann der Tabelle 10 in Kapitel 4.5, S. 76 entnommen werden.

*Charakterisierung der Reaktionslösung:*¹³**C-NMR** (CDCl₃, TMS) in ppm:4.5 (**2a**)8.9 (**1a**)41.5 (~NMe₂), 115.2 (C_{ar}: C2, C3, C5, C6), 144.2 (C_{ar}: C1, C4) (**TPDA**)²⁹**Si-NMR** (CDCl₃, TMS) in ppm:13.4 (**1a**)18.8 (**2a**)**7.12.13 Disproportionierung von Hexachlorodisilan (**2d**) mit TPDA in DME**

0.4 g (2.4 mmol) TPDA, gelöst in 2 ml DME, wurden mit 0.7 g (2.4 mmol) Hexachlorodisilan **2d** versetzt. Die ursprünglich klare, braune Lösung verfärbte sich sofort nach tintenblau. Schon nach wenigen Minuten trat ein erneuter Farbumschlag nach gelb-braun auf. Diese Färbung der Lösung blieb dann bestehen, wobei zusätzlich nach mehreren Wochen die Kristallisation eines sehr feinen, grünlichen Niederschlages beobachtet werden konnte. Diese Kristalle konnten bisher noch nicht näher untersucht werden.

Charakterisierung der filtrierten Reaktionslösung:

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

41.5 (~NMe₂), 115.1 (C_{ar}: C2, C3, C5, C6), 144.2 (C_{ar}: C1, C4) (**TPDA**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-18.2 (**1d**)

7.13 Synthese und Charakterisierung heterocyclischer monomerer Silan- und Germaniumverbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Monosilanen und -germanen mit N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen

Das entsprechende Ethylendiamin wurde zusammen mit der den auszutauschenden Chloratomen äquivalenten Menge Et₃N, gelöst in n-Hexan (bei N,N'-Dimethylethylendiamin **1N**) bzw. in Toluol (bei Verwendung des N,N'-Diphenylethylendiamin **2N**), vorgelegt. Die Monosilan- bzw. -germaniumverbindung, gelöst in n-Hexan, wurde tropfenweise unter Rühren zugegeben. Sofort fiel ein voluminöser Niederschlag aus. Nach einer mehrstündigen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Anschließend versetzte man unter kräftigem Rühren den festen Rückstand mit n-Hexan. Nachdem der Niederschlag so in grober Form ausgefällt werden konnte wurde filtriert. Von der erhaltenen Lösung wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und anschließend destilliert oder umkristallisiert.

7.13.1 N,N'-Dimethyl-2,2-chloromethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (1Na)

Ansatz:

3.8 g (25.5 mmol) MeSiCl₃ (**1a**)

2.2 g (25.5 mmol N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**))

5.1 g (51.0 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 1Na (farbloses Öl):

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.69 (s, 3H, -SiMe), 2.52 (s, 6H, ~NMe), 2.87 (s, 4H, ~NCH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

3.8 (-SiMe) (¹J_{SiC} = 86.6 Hz), 33.8 (~NMe), 47.7 (~NCH₂)

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-0.5

7.13.2 1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro[4.4]nonan (**1Nd**)

Ansatz:

6 g (35.5 mmol) SiCl₄ (**1d**)

6.6 g (75.5 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

17.9 g (177.5 mmol) Et₃N

*Charakterisierung von **1Nd**:*

Kp: 64 °C (2 Torr), klares farbloses Öl

Ausbeute: 2.2 g (31 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

2.76 (s, 12H, ~NMe), 3.27 (s, 8H, ~NCH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

33.5 (~NMe), 49.8 (~NCH₂)

¹⁵N-NMR (CDCl₃, Nitromethan) in ppm:

-366

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-29.6

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 2947 (s), 2869 (vs), 2797 (vs), 2725 (m), 2685 (m), 1471 (s), 1443 (ms),
1347 (s), 1250 (s), 1216 (s), 1173 (vs), 1041 (s), 938 (s) 861 (m), 783 (s), 693 (s)
458 (m), 419 (m)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 2948 (ms), 2871 (s), 2798 (vs), 2724 (w), 2684 (w), 1482 (m), 1444 (m),
1425 (m), 1347 (w), 1170 (w), 1042 (w), 935 (w), 783 (w), 593 (w), 565 (ms),
458 (w), 372 (w), 204 (w)

GC/MS:

m/e: 200 [M⁺], 185 [M⁺-Me], 170 [M⁺-2 · Me], 155 [M⁺-3 · Me], 140 [M⁺-4 · Me], 114
[M⁺-(MeNCH₂)₂]

7.13.3 N,N'-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan (1Nk) und N,N'-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,5-diaza-2,4-digerma-3-oxacycloheptan (1Nka)

Ansatz:

2.5 g (8.3 mmol) Ph_2GeCl_2 (**1k**)

0.7 g (8.3 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

3.3 g (32.6 mmol) Et_3N

Charakterisierung von 1Nk:

Kp: 162-166 °C (2 Torr), klares gelbliches Öl

Ausbeute: 1.5 g (57 % der Theorie)

^1H -, ^{13}C - (CDCl_3 , TMS) und ^{15}N -NMR (CDCl_3 , Nitromethan):

siehe Kapitel 5.1.2, Tabelle 13, S.

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 3069 (m), 3051 (m), 2942 (ms), 2870 (s), 2786 (s), 1483 (m), 1466 (m), 1433 (s), 1330 (m), 1306 (m), 1251 (m), 1200 (m), 1183 (ms), 1143 (s), 1094 (s), 1022 (s), 998 (m), 975 (m), 908 (s), 847 (w), 778 (w), 736 (s), 698 (s), 677 (m), 650 (w), 594 (w), 567 (m), 550 (m), 461 (ms)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 3052 (s), 2947 (w), 875 (m), 2789 (m), 2248 (m), 1586 (m), 1571 (m), 1471 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1091 (w), 1027 (m), 1000 (s), 735 (w), 671 (m), 649 (m), 619 (w), 567 (m), 364 (ms), 260 (ms) 236 (m), 210 (m)

nach längerem Stehen des Öl's war Kristallbildung zu beobachten (**1Nka**)

Charakterisierung von 1Nka:

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

2.16 (s, 6H, ~NMe), 2.92 (s, 4H, ~NCH₂), 7.38, 7.85 (s, 20H, -GePh)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

36.3 (~NMe), 49.9 (~NCH₂), 128.3 (C_{meta}), 129.6 (C_{para}), 134.0 (C_{ortho}), 136.1 (C_{ipso})

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 3064 (m), 3023 (m), 2928 (ms), 2880 (ms), 2832 (m), 2905 (m), 1482 (m), 1433 (s), 1337 (m), 1299 (m), 1199 (m), 1093 (s), 1064 (m), 998 (m), 969 (ms), 877 (ms), 856 (m), 784 (vs), 741 (vs), 733 (s), 700 (vs), 678 (ms), 672 (m), 578 (ms), 471 (s), 453 (s)

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

 $C_{28}H_{30}Ge_2N_2O$ ($555.55 \text{ g mol}^{-1}$): C, 60.5; H, 5.4; Ge, 26.1; N, 5.0; O, 2.8

gefunden [%]: C, 58.9; H, 5.6; N, 5.5

7.13.4 1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-germaspiro[4.4]nonan (1Nm)*Ansatz:*6 g (28.0 mmol) $GeCl_4$ (**1m**)4.9 g (56.0 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)11.3 g (112.0 mmol) Et_3N *Charakterisierung von 1Nd:*

Kp: 80-83 °C (2 Torr), rotliches Öl

Ausbeute: 3.1 g (45 % der Theorie) **1H -NMR** ($CDCl_3$, TMS) in ppm:2.76 (s, 12H, ~NMe), 3.08 (s, 8H, ~NCH₂) **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, TMS) in ppm:36.8 (~NMe), 52.6 (~NCH₂) **^{15}N -NMR** ($CDCl_3$, Nitromethan) in ppm:

-361

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :2946 (vs), 2851 (vs), 2784 (vs), 2707 (ms), 2675 (ms), 2662 (ms), 1467 (s),
1442 (s), 1421 (ms), 1361 (w), 1337 (s), 1254 (s), 1226 (s), 1205 (vs), 1146 (vs),
1024 (vs), 903 (s), 851 (s), 610 (s), 597 (s), 558 (s)**Raman** (Kapillare, 4000-0 cm^{-1}) in cm^{-1} :2948 (ms), 2871 (vs), 2789 (vs), 2707 (w), 2662 (w), 1475 (m), 1442 (w),
1422 (w), 1337 (w), 1254 (w), 1151 (w), 1030 (w), 619 (w), 596 (w), 540 (s),
398 (w), 351 (w)**GC/MS:**m/e: 244 [M^+], 199 [$M^+ - 3 \cdot Me$], 160 [$M^+ - (MeNCH_2)_2$], 144 [$M^+ - (Me_2NCH_2)_2$]**Elementaranalyse:**

berechnet [%]:

 $C_8H_{20}GeN_4$ ($244.77 \text{ g mol}^{-1}$): C, 39.2; H, 8.2; Ge, 29.6; N, 22.8

gefunden [%]: C, 39.6; H, 8.0; N, 23.7

7.13.5 N,N'-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nd)

Ansatz:

6 g (35.5 mmol) SiCl₄ (**1d**)

20 g (94.3 mmol) N,N'-Diphenylethyldiamin (**2N**)

14.6 g (145.0 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 2Nd:

farblose Kristalle nach Umkristallisation aus n-Hexan

Ausbeute: 3.8 g (35 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

3.67 (s, 4H, ~NCH₂), 7.05, 7.31 (m, 10H, ~NPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

43.4 (~NCH₂), 115.7 (C_{ortho}), 120.7 (C_{para}), 129.4 (C_{meta}), 143.7 (C_{ipso})

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-33.4

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3063 (m), 3041 (m), 2940 (m), 2884 (m), 1595 (s), 1500 (s), 1473 (s),
1455 (ms), 1367 (ms), 1345 (m), 1300 (s), 1281 (s), 1269 (s), 1157 (m), 1118 (s),
1096 (ms), 1074 (m), 1030 (m), 1002 (m), 995 (m), 955 (ms), 754 (s), 713 (m),
690 (s), 586 (s), 562 (s), 514 (m), 458 (m)

7.13.6 N,N'-Diphenyl-2,2-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Ni)

Ansatz:

5 g (19.7 mmol) Ph₂SiCl₂ (**1i**)

4.2 g (19.8 mmol) N,N'-Diphenylethyldiamin (**2N**)

5.9 g (59.1 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 2Ni:

weißer Feststoff aus n-Hexan

Ausbeute: 1.4 g (18 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

3.12 (s, 4H, ~NCH₂), 7.07, 7.67 (m, 20H, ~NPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

45.4 (~NCH₂), 115.4 und 118.3 (C_{para}), 128.2 und 128.3 (C_{ortho}), 131.7 und
134.0 (C_{meta}), 135.9 und 137.7 (C_{ipso})

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-16.5

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

v: 3071 (w), 3053 (w), 1591 (m), 1488 (m), 1430 (m), 1336 (m), 1305 (m),
1189 (m), 1116 (s), 1014 (m), 997 (m), 906 (m), 881 (ms), 839 (ms), 742 (ms),
700 (ms), 621 (m), 534 (m)

7.13.7 N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (2Nj)

Ansatz:

5 g (38.7 mmol) Me₂SiCl₂ (**1j**)

8.2 g (38.7 mmol) N,N'-Diphenylethylendiamin (**2N**)

7.8 g (77.5 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 2Nj:

weißer Feststoff aus n-Hexan

Ausbeute: 2.3 g (23 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.46 (s, 6H, -SiMe), 3.43 (s, 4H, ~NCH₂), 6.74, 7.21 (m, 10H, ~NPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.08 (-SiMe), 44.6 (~NCH₂), 114.4 (C_{ortho}), 117.8 (C_{para}), 129.3 (C_{meta}), 147.4 (C_{ipso})

¹⁵N-NMR (CDCl₃, Nitromethan) in ppm:

-311

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

6.8

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

v: 3056 (ms), 3036 (ms), 2960 (ms), 2921 (ms), 2868 (ms), 1593 (vs), 1502 (s),
1471 (s), 1364 (ms), 1343 (ms), 1299 (vs), 1283 (vs), 1256 (s), 1156 (ms),
1129 (ms), 1029 (ms), 996 (s), 948 (s), 840 (m), 783 (s), 752 (s), 694 (s), 638 (m),
524 (m), 441 (m)

7.13.8 N,N'-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-germacyclopentan (2NI)

Ansatz:

2.5 g (14.3 mmol) Me₂GeCl₂ (**1I**)

3.0 g (14.3 mmol) N,N'-Diphenylethyldiamin (**2N**)

5.8 g (57.4 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 2NI:

farblose Kristalle aus n-Hexan

Ausbeute: 1.2 g (27 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.80 (s, 6H, -GeMe), 3.48 (s, 4H, ~NCH₂), 6.62, 6.72, 7.21 (m, 10H, ~NPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.5 (-GeMe), 46.5 (~NCH₂), 113.9 (C_{ortho}), 116.9 (C_{para}), 129.5 (C_{meta}), 149.7 (C_{ipso})

¹⁵N-NMR (CDCl₃, Nitromethan) in ppm:

-309

IR (KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

3051 (m), 2991 (w), 2946 (m), 2922 (m), 2868 (m), 1598 (vs), 1514 (vs), 1497 (s),
1458 (m), 1344 (s), 1320 (m), 1296 (ms), 1266 (s), 1247 (sh), 1213 (m), 1179 (m),
1098 (ms), 1069 (m), 990 (ms), 863 (ms), 804 (ms), 745 (s), 693 (s), 625 (m),
515 (ms)

GC/MS:

m/e: 313 [M⁺], 282 [M⁺-2 · Me], 209 [M⁺-(PhNCH)], 194 [M⁺-(PhNC₂H₅)]

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

C₁₆H₂₀GeN₂ (312.84 g mol⁻¹): C, 61.4; H, 6.4; Ge, 23.1; N, 8.9

gefunden [%]: C, 61.8; H, 6.7; N, 8.9

7.14 *Synthese und Charakterisierung heterocyclischer dimerer Silanverbindungen*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Disilanen mit N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen

Das entsprechende Ethylendiamin wurde zusammen mit der den auszu-tauschenden Chloratomen äquivalenten Menge Et_3N , gelöst in n-Hexan (bei N,N'-Dimethylethylendiamin **1N**) bzw. in Toluol (bei Verwendung des N,N'-Diphenylethylendiamin **2N**), vorgelegt. Das Disilan, gelöst in n-Hexan, wurde tropfenweise unter Rühren zugegeben. Sofort fiel ein voluminöser Niederschlag aus. Nach einer mehrstündigen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Anschließend versetzte man unter kräftigem Rühren den festen Rückstand mit n-Hexan. Nachdem der Niederschlag so in grober Form ausgefällt werden konnte wurde filtriert. Von der erhaltenen Lösung wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und anschließend destilliert oder umkristallisiert.

7.14.1 2-Dichloromethylsilyl-2-methyl-N,N'-dimethyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**5b**)

Ansatz:

63.5 g (278.5 mmol) $\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (**2b**)

24.5 g (278.5 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

112.5 g (1114.0 mmol) Et_3N

Charakterisierung von 5b:

Kp: 86 °C (2 Torr), klares farbloses Öl

Ausbeute: 17.6 g (26 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.69 (s, 3H, $-\text{SiMe}(\text{MeNCH}_2)_2$), 0.92 (s, 3H, $-\text{SiCl}_2\text{Me}$), 2.66 (s, 6H, $\sim\text{NMe}$),
3.27 (s, 4H, $\sim\text{NCH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.2 ($-\text{SiMe}(\text{MeNCH}_2)_2$), 7.0 ($-\text{SiCl}_2\text{Me}$), 36.4 ($\sim\text{NMe}$), 52.6 ($\sim\text{NCH}_2$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

δ^{A} : -1.3, δ^{B} : 21.0 [$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{MeSi}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me}$]

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 2966 (m), 2926 (m), 2888 (ms), 2812 (ms), 1469 (m), 1447 (m), 1400 (w),
1363 (m), 1322 (s), 1256 (s), 1196 (ms), 1116 (vs), 1071 (ms), 1029 (s), 916 (s),
792 (s), 770 (s), 741 (s), 654 (ms), 631 (m), 538 (ms), 459 (s)

GC/MS:

m/e : 243 $[\text{M}^+]$, 227 $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 184 $[\text{M}^+ - 4 \cdot \text{Me}]$, 129 $[\text{M}^+ - (\text{SiCl}_2\text{Me})]$

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (243.28 g mol^{-1}): C, 29.6; H, 6.6; Cl, 29.1; N, 11.5; Si, 23.0

gefunden [%]: C, 28.8; H, 6.4; N, 12.5

7.14.2 Bis-[N,N'-dimethyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5d)

Ansatz:

7.6 g (33.5 mmol) $\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$ (**2b**)

5.9 g (67.0 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

13.6 g (135.0 mmol) Et_3N

Charakterisierung von 5d:

Kp: 190 °C (10 Torr), klares farbloses Öl

Ausbeute: 3.9 g (46 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.30 (s, 6H, $-\text{SiMe}$), 2.70 (s, 6H, $\sim\text{NMe}$), 2.77 (m, 4H, $\sim\text{NCH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-6.2 ($-\text{SiMe}$), 33.8 ($\sim\text{NMe}$), 51.1 ($\sim\text{NCH}_2$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-14.0

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 2942 (s), 2867 (vs), 2795 (s), 2725 (w), 2688 (w), 1471 (ms), 1443 (m),
1345 (s), 1323 (ms), 1253 (vs), 1210 (s), 1166 (vs), 1116 (ms), 1040 (vs), 999 (s),
985 (sh), 932 (s), 895 (m), 859 (m), 810 (ms), 779 (s), 752 (s), 696 (m), 655 (m),
629 (w), 589 (w), 474 (m)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 2954 (ms), 2900 (s), 2870 (vs), 2797 (s), 2723 (w), 2679 (w), 1481 (m),
1445 (m), 1426 (m), 1168 (w), 1036 (w), 606 (m), 589 (m), 565 (w), 469 (w)

GC/MS:

m/e: 258 [M⁺], 243 [M⁺-Me], 172 [M⁺-(MeNCH₂)₂], 129 [M⁺-(SiMe(MeNCH₂)₂)]

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

C₁₀H₂₆N₄Si₂ (258.51 g mol⁻¹): C, 46.4; H, 10.1; N, 21.6; Si, 21.7

gefunden [%]: C, 45.7; H, 9.7; N, 20.9

7.14.3 Bis-[N,N'-diphenyl-2-methyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5e)*Ansatz:*

6.4 g (28.3 mmol) MeCl₂Si-SiCl₂Me (**2b**)

12.7 g (59.9 mmol) N,N'-Diphenylethylendiamin (**2N**)

22.9 g (226.0 mmol) Et₃N

Charakterisierung von 5e:

farblose Kristalle aus n-Hexan

Ausbeute: 4.7 g (33 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

0.79 (s, 6H, SiCH₃), 2.93–2.97 und 3.30–3.34 (m, 4H, ~NCH₂),

6.68–7.24 (m, 20H, ~NPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

4.4 (SiMe), 44.7 (~NCH₂), 114.9 (C_{ortho}), 117.9 (C_{para}), 129.1 (C_{meta}), 147.3 (C_{ipso})

¹⁵N-NMR (CDCl₃, Nitromethan) in ppm:

-313

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

-5.0

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3034 (w), 3023 (w), 2855 (w), 1594 (s), 1576 (m), 1498 (s), 1467 (ms),
1355 (m), 1302 (vs), 1286 (s), 1252 (m), 1220 (w), 1186 (m), 1119 (m), 1031 (w),
993 (ms), 943 (ms), 882 (m), 862 (m), 747 (s), 727 (m), 688 (s), 651 (w), 442 (m)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3067 (vs), 3046 (vs), 2968 (m), 2922 (s), 2907 (s), 2875 (s), 2865 (s),
1600 (vs), 1481 (w), 1452 (w), 1373 (w), 1339 (ms), 1187 (m), 1158 (m),
1036 (ms), 994 (s), 925 (m), 747 (w), 731 (w), 663 (m), 439 (w), 412 (w)

GC/MS:

m/e: 506 [M^+], 491 [$M^+ - \text{Me}$], 253 [$M^+ - (\text{SiMe}(\text{PhNCH}_2)_2)$]

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Si}_2$ ($506.79 \text{ g mol}^{-1}$): C, 71.1; H, 6.7; N, 11.0; Si, 11.0

gefunden [%]: C, 71.8; H, 7.0; N, 10.8

7.14.4 Darstellung von Bis-[N,N'-dimethyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (5f) neben 1,4,6,9-Tetramethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro[4,4]-nonan (1Nd) und 2-Chloro-N,N'-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (1Nn)

Ansatz:

6.0 g (22.3 mmol) $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ (**2d**)

11.7 g (132.9 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

22.5 g (222.7 mmol) Et_3N

Charakterisierung:

Kp: 108–142 °C (2 Torr), klares farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

2.70 (s, 12H, SiMe), 3.21 (s, 8H, $\sim\text{NCH}_2$) (**5f**)

2.74 (s, 12H, SiMe), 3.21 (s, 8H, $\sim\text{NCH}_2$) (**1Nd**)

2.79 (s, 6H, SiMe), 3.21 (s, 4H, $\sim\text{NCH}_2$), 4.61 (s, 1H, SiH, $^1J_{\text{SiH}} = 237 \text{ Hz}$) (**1Nn**)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-25.1 (**5f**)

-29.6 (**1Nd**)

-30.8 (d, $^1J_{\text{SiH}} = 236 \text{ Hz}$) (**1Nn**)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , Nitromethan) in ppm:

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 2127 (s, Si-H) (**1Nn**)

-364 (**5f**), -366 (**1Nd**), -343 (**1Nn**)

GC/MS:

(**5f**): m/e: 300 [M^+], 285 [$M^+ - \text{Me}$], 241 [$M^+ - 4 \cdot \text{Me}$], 213 [$M - \text{N}(\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)$]

(**1Nd**): m/e: 200 [M^+], 184 [$M^+ - \text{Me}$], 114 [$M - \text{N}(\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)$]

7.14.5 Darstellung von Bis-[N,N'-diphenyl-2-chloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan] (**5g**) neben N,N'-Diphenyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**2Nd**) und 2-Chloro-N,N'-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**2Nn**)

Ansatz:

5.0 g (18.6 mmol) $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ (**2d**)

7.9 g (37.2 mmol) N,N'-Diphenylethylendiamin (**2N**)

9.3 g (93.0 mmol) Et_3N

*Charakterisierung von **5g**:*

durch Umkristallisation aus n-Hexan von Nebenprodukten **2Nd** und **2Nn** gereinigt, weiße Kristalle aus n-Hexan

Ausbeute: 2.1 g (21 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

2.91–2.95 und 3.28–3.30 (m, 4H, $\sim\text{NCH}_2$), 6.86–7.21 (m, 20H, $\sim\text{NPh}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

44.2 ($\sim\text{NCH}_2$), 116.0 (C_{ortho}), 120.0 (C_{para}), 129.0 (C_{meta}), 144.7 (C_{ipso})

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-26.4

IR (als KBr-Preßling, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 3037 (w), 2928 (w), 2872 (w), 1597 (s), 1581 (m), 1501 (s), 1468 (m), 1359 (m), 1342 (w), 1299 (vs), 1281 (vs), 1188 (w), 1118 (ms), 1093 (m), 1072 (w), 1032 (w), 996 (ms), 947 (ms), 868 (m), 750 (s), 689 (s), 606 (w), 563 (m), 557 (m), 515 (w), 469 (s), 451 (m)

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2$ (546.64 g mol^{-1}): C, 61.4; H, 5.1; Cl, 12.9; N, 10.2; Si, 10.2

gefunden [%]: C, 62.4, H, 5.4, Cl, 13.9, N, 10.1

*Charakterisierung von **2Nd** und **2Nn**:*

weißer kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

3.37 (m, 4H, $\sim\text{NCH}_2$), 6.96–7.24 (m, 20H, $\sim\text{NPh}$) (**2Nd**)

3.37 (m, 4H, $\sim\text{NCH}_2$), 5.95 (s, 1H, Si-H, $^1J_{\text{SiH}} = 309\text{ Hz}$), 6.79–6.90 (m, 20H, $\sim\text{NPh}$) (**2Nn**)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

43.1 ($\sim\text{NCH}_2$), 115.6 (C_{ortho}), 120.6 (C_{para}), 129.3 (C_{meta}), 143.5 (C_{ipso}) (**2Nd**)

43.8 ($\sim\text{NCH}_2$), 115.1 (C_{ortho}), 119.8 (C_{para}), 129.3 (C_{meta}), 144.9 (C_{ipso}) (**2Nn**)

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-33.5 (**2Nd**), -29.3 (d, $^1J_{\text{SiH}} = 309 \text{ Hz}$) (**2Nn**)

IR (als KBr-Preßling, $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 2186, 2212 (w, Si-H)

GC/MS:

(**2Nd**): m/e : 308 [M^+], 231 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 204 [$\text{M}^+ - \text{NPh}(\text{CH}_2)$], 154 [$\text{M}^+ - 2 \cdot \text{Ph}$]

7.14.6 N,N'-Dimethyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (**6a**)

Ansatz:

11.4 g (60.9 mmol) $\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$ (**2a**)

6.1 g (70.0 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

29.0 g (287.0 mmol) Et_3N

Charakterisierung von 6a:

Kp: $102\text{--}108 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 Torr), klares farbloses Öl

Ausbeute: 5.6 g (46 % der Theorie)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.43 (s, 12H, SiMe), 2.77 (s, 6H, $\sim\text{NMe}$), 3.17 (s, 4H, $\sim\text{NCH}_2$)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-2.1 (SiMe, $^1J_{\text{SiC}} = 47 \text{ Hz}$), 37.6 ($\sim\text{NMe}$), 54.6 ($\sim\text{NCH}_2$)

^{15}N -NMR (CDCl_3 , Nitromethan) in ppm:

-367

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-9.5

IR (Film zwischen KBr-Scheiben, $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) in cm^{-1} :

ν : 2951 (vs), 2870 (vs), 2791 (vs), 2710 (w), 1446 (m), 1402 (w), 1358 (ms),
1314 (s), 1244 (s), 1198 (s), 1123 (vs), 1075 (s), 1022 (s), 908 (s), 857 (ms),
817 (vs), 785 (vs), 760 (vs), 716 (w), 683 (s), 619 (ms)

GC/MS:

m/e: 202 [M^+], 187 [$M^+ - \text{Me}$], 172 [$M^+ - 2 \cdot \text{Me}$], 159 [$M^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$], 144 [$M^+ - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_8)$]

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2$ (202.44 g mol^{-1}): C, 47.4; H, 10.9; N, 13.8; Si, 27.7

gefunden [%]: C, 46.1; H, 9.0; N, 13.2

7.14.7 N,N'-Diphenyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diaza-2,3-disilacyclohexan (6b)*Ansatz:*

7.4 g (40.0 mmol) $\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$ (**2a**)

9.3 g (43.8 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (**1N**)

36.3 g (359.0 mmol) Et_3N

Charakterisierung von 6b:

farblose Kristalle aus n-Hexan

Ausbeute: 4.6 g (36 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.54 (s, 12H, SiMe), 3.81 (m, 4H, $\sim\text{NCH}_2$), 6.93–7.38 (m, 10H, $\sim\text{NPh}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

0.2 (SiMe), 52.6 ($\sim\text{NCH}_2$), 118.1 (C_{ortho}), 119.0 (C_{para}), 128.9 (C_{meta}), 151.1 (C_{ipso})

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , Nitromethan) in ppm:

-317

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) in ppm:

-7.6

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm^{-1}) in cm^{-1} :

ν : 3069 (w), 3051 (w), 2955 (vs), 2924 (vs), 2862 (s), 1598 (s), 1573 (w), 1499 (s), 1458 (ms), 1377 (w), 1328 (ms), 1271 (s), 1250 (s), 1220 (ms), 1183 (w), 1136 (m), 1119 (m), 1031 (m), 995 (m), 967 (m), 955 (m), 891 (w), 853 (m), 822 (ms), 786 (s), 765 (s), 695 (s), 635 (w)

GC/MS:

m/e: 326 [M^+], 311 [$M^+ - \text{Me}$], 220 [$M^+ - \text{NPhMe}$], 206 [$M^+ - \text{NPh}(\text{C}_2\text{H}_5)$]

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

 $C_{18}H_{26}N_2Si_2$ ($326.58 \text{ g mol}^{-1}$): C, 66.2; H, 8.0; N, 8.5; Si, 17.2

gefunden [%]: C, 64.9; H, 8.2; N, 8.2

7.15 Synthese und Charakterisierung cycloalkylphenylsubstituierter Cyclotetrasilane**7.15.1 Cyclopentyltrichlorosilan**

In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Druckausgleich und einem Argon-Anschluß wurden 84.9 g (1246.9 mmol) Cyclopenten eingefüllt. Dazu wurden 162.5 g (1200.0 mmol) Trichlorosilan bei Raumtemperatur über den Tropftrichter gegeben. Danach versetzt man die Mischung mit „einem Körnchen“ H_2PtCl_6 , worauf eine Bläschenbildung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über 5 Tage gerührt, wobei mittels NMR-Spektroskopie kein Umsatz beobachtet werden konnte. Daraufhin wurden weitere Körner von H_2PtCl_6 und zusätzlich einige Tropfen Isopropanol gegeben und nochmals über 5 Tage gerührt. Danach wurde im Vakuum destilliert.

Charakterisierung von Cyclopentyltrichlorosilan:

Kp: 57 °C (5 Torr), klare, farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 109.0 g (45 % der Theorie) **1H -NMR** ($CDCl_3$, TMS) in ppm:

1.41 (m, 5H, c-Pentyl-), 1.70 (m, 4H, c-Pentyl-)

 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS) in ppm:

26.5, 26.8, 32.6

 ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, TMS) in ppm:

13.0

7.15.2 Cyclopentylphenyldichlorosilan

In einer securierten Apparatur, bestehend aus einem 500-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Druckausgleich und einer Argon-Zuleitung wurden 61.5 g (302.2 mmol) Cyclopentyltrichlorosilan, gelöst in Diethylether, vorgelegt. Unter Rühren wurden danach langsam 100 ml einer ca.

3M PhMgBr-Lösung (in Diethylether) zugegeben. Die braune, klare Reaktionsmischung wurde nach beendeter Zugabe über 1 h refluxiert, woraufhin eine Niederschlagsbildung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen, filtriert und erneut im Vakuum eingengt. Anschließend wurde das Produkt mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Charakterisierung von Cyclopentylphenyldichlorosilan:

Kp: 130 °C (4 Torr), klare, farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 45.0 g (61 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.59 (m, 5H, c-Pentyl-), 1.83 (m, 4H, c-Pentyl-), 7.33 und 7.63 (m, 5H, -SiPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

26.9, 27.3, 29.6 (c-Pentyl-), 128.2 (C_{meta}), 131.4 (C_{para}), 133.6 (C_{ortho}), 134.5 (C_{ipso})

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

19.7

7.15.3 1,2,3,4-Tetracyclopentylphenylcyclotetrasilan (4a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Synthese von Cyclotetrasilanen

In einem securierten 400-ml-Sulfierkolben, ausgestattet mit Sicherheitskühler, Tropftrichter, KPG-Rührer und Argon-Zuleitung legt man Na-Stückchen in Toluol vor. Das Silan wird in den Tropftrichter gefüllt. Anschließend schmilzt man das Natrium in der Siedehitze und dispergiert es unter starkem Rühren. Nun wird das Silan langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung zu Beginn rosa, später grün bis dunkelgrün verfärbt. Nach beendeter Silanzugabe wird die Mischung noch 2 h refluxiert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird anschließend unter Rühren vorsichtig mit Isopropanol, dann mit Methanol versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nun filtriert man, extrahiert den Filterkuchen mehrmals mit heißem Toluol und fällt aus dieser Lösung erneut mittels Methanol das Cyclotetrasilan.

Ansatz 4a:

40.1 g (163.6 mmol) c-Pentyl-Si-Cl₂Ph

7.6 g (330.0 mmol) Natrium

Charakterisierung:

weißer Feststoff, farblose Kristalle aus Lösungsmittelgemisch (n-Hexan, Aceton, Diethylether)

Ausbeute: 14.7 g (51 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.38, 1.57, 2.1 (m, 9H, c-Pentyl-), 6.96, 7.2, 7.33, 7.71 (m, 5H, -SiPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

25.1, 26.8, 31.2 (c-Pentyl-), 127.3, 128.3, 135.1, 137.7 (C_{ar})

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 22, S. 110

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3065 (w), 3046 (w), 2946 (s), 2860 (s), 1426 (ms), 1097 (ms), 734 (s), 699 (s), 473 (m)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3049 (vs), 2954 (s), 2864 (s), 1585 (ms), 1566 (m), 1446 (m), 1296 (w), 1227 (w), 1191 (w), 1157 (w), 1096 (m), 1029 (ms), 999 (s), 890 (m), 684 (w), 620 (w), 538 (w), 445 (w), 241 (m), 178 (ms)

Elementaranalyse:

berechnet [%]:

C₄₄H₅₆Si₄ (697.26 g mol⁻¹): C, 75.7; H, 8.0; Si, 16.1

gefunden [%]: C, 74.7; H, 8.3

7.15.4 1,2,3,4-Tetracyclohexylphenylcyclotetrasilan (4b)**Ansatz 4b:**

58.8 g (227.2 mmol) c-Hexyl-Si-Cl₂Ph

10.4 g (450.0 mmol) Natrium

Charakterisierung:

weißer Feststoff, farblose Kristalle aus Lösungsmittelgemisch (n-Hexan, Aceton, Isopropanol)

Ausbeute: 20.3 g (47 % der Theorie)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

1.17, 1.41, 1.68, 2.08 (m, 11H, c-Hexyl-), 6.82, 7.02, 7.28, 7.71 (m, 5H, -SiPh)

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

26.2, 28.2, 28.7, 30.9 (c-Hexyl-), 127.6, 134.4, 136.1, 137.3 (C_{ar})

²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS) in ppm:

siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 22, S. 110

IR (als KBr-Preßling, 4000-400 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3069 (w), 3048 (w), 2914 (s), 2847 (s), 1446 (ms), 1426 (s), 1094 (ms),
994 (ms), 884 (m), 844 (m), 734 (s), 698 (s), 541 (m), 473 (m)

Raman (Kapillare, 4000-0 cm⁻¹) in cm⁻¹:

ν: 3049 (vs), 2929 (s), 2846 (s), 1584 (ms), 1565 (m), 1440 (m), 1336 (m),
1290 (w), 1266 (w), 1181 (w), 1156 (w), 1094 (m), 1027 (ms), 999 (s), 845 (m),
814 (m), 715 (m), 683 (m), 620 (w), 543 (w), 418 (w), 202 (m), 180 (ms)

Elementaranalyse:

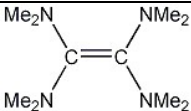
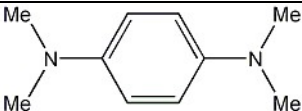
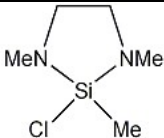
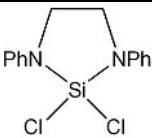
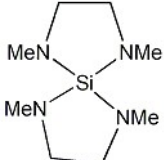
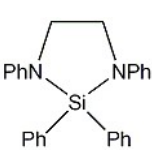
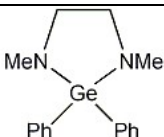
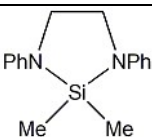
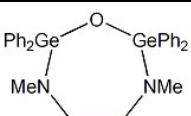
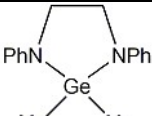
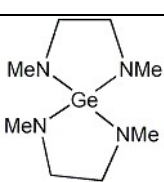
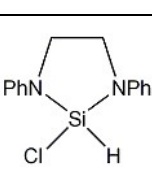
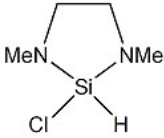
berechnet [%]:

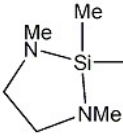
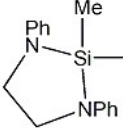
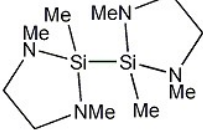
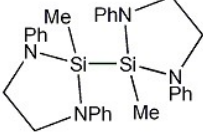
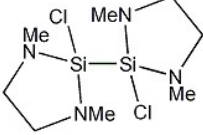
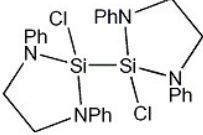
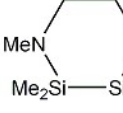
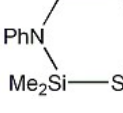
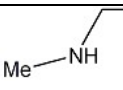
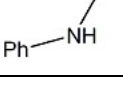
C₄₄H₅₆Si₄ (697.26 g mol⁻¹): C, 76.5; H, 8.5; Si, 14.9

gefunden [%]: C, 75.4; H, 8.5

8 Anhang

8.1 Überblick über alle verwendeten bzw. synthetisierten Verbindungen und deren Abkürzungen

Verbindung	Abkürzung	Verbindung	Abkürzung
MeSiCl_3	1a	$\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$	2a
SiCl_4	1d	$\text{MeCl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	2b
Ph_2SiCl_2	1i	$\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_2\text{Me}$	2c
Me_2SiCl_2	1j	$\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$	2d
Ph_2GeCl_2	1k	$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$	2e
Me_2GeCl_2	1l	$\text{Me}_2\text{ClSi-SiMe}_3$	2h
GeCl_4	1m	$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$	2f
		$\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_2\text{-OCl}$	2g
	TDAE		TPDA
	1Na		2Nd
	1Nd		2Ni
	1Nk		2Nj
	1Nka		2NI
	1Nm		2Nn
	1Nn		

Verbindung	Abkürzung	Verbindung	Abkürzung
$\text{MeClSi}-(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$	3		5b
$[\text{TDAE}]^{++}$ $[\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiMeCl}_2-\text{SiCl}_3]^-$	3a		5c
$[\text{TDAE}]^{++}$ $[\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiMeCl}_2-\text{SiMeCl}_2]^-$	3b		5d
$[\text{TDAE}]_2 \cdot \text{MeCN}$	3c		5e
$[\text{TDAE}]^{++}$ $[\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3-\text{SiCl}_3]^-$	3d ^[277]		5f
$[\text{TDAE}]^{++}$ $[\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3-\text{SiCl}_3]^-$	3e ^[277]		5g
$\text{Cl}_2\text{Si}-(\text{O}-\text{SiCl}_3)_2$	3f		6a
$\text{MeClSi}-(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$	3		6b
$\text{MeSi}-(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$	4		
$(\text{c-Pentyl-Si-Ph})_4$	4a		1N
$(\text{c-Hexyl-Si-Ph})_4$	4b		2N
$\text{Si}-(\text{SiCl}_3)_4$	5a		
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{ClSi}-(\text{O}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3)$ $(-\text{O}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3)$	7f		

^[277] die Entstehung dieser Verbindung ist nicht eindeutig geklärt, Erläuterung dazu in Kapitel ab 4.3, S. 67 und Experimenteller Teil Kapitel 7.12.6, S. 143 und Kapitel 7.12.7, S. 144.

8.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Angström, 1 Å = 1 nm
a_{AB}	ESR-Kopplungskonstante in G
b_{AB}	Linienbreite in Hz
bipy	2,2'-Bipyridyl
n-Bu	n-Butyl-Rest
t-Bu	tert-Butyl-Rest
n-BuLi	n-Butyllithium
$t\text{BuOK}$	Kalium-t-butylat
CH_3CN	Acetonitril
CP	Cross Polarization
Cp	Cyclopentadienyl-Rest
CT	Charge Transfer
D	Mittelgruppe (Baugruppe in Chlorosiloxanen)
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DK	Dielektrizitätskonstante
DME	1,2-Dimethoxyethan, "mono-Glyme"
DMF	N,N-Dimethylformamid
Do	Donator
DSF	Disilanfraktion
δ	chemische Verschiebung in ppm
en	Ethylendiamin
ET	Electron Transfer
Et_2N	Diethylamino-Rest
Et_3N	Triethylamin
EtOH	Ethanol
ε	molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IE	Ionisationsenergie in eV
I_k	Spinquantenzahl eines Atomkernes
$^nJ_{AB}$	NMR-Kopplungskonstante in Hz
L	Ligand
λ	Wellenlänge in nm
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
λ_{max}	Absorptionmaximum bei der Wellenlänge λ in nm
M	Metall, Zentralion
M	Endgruppe (Baugruppe in Chlorosiloxanen)

MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl-Rest
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylolithium
MeONa	Natriummethanolat
MO	Molecular Orbital
m	Multipllett (NMR)
m	mittel (IR)
ms	mittelstark (IR)
N	Nesogruppe (Baugruppe in Chlorosiloxanen)
N	Anzahl der zu erwartenden ESR-Linien
NMI	N-Methylimidazol
n_k	Anzahl der äquivalenten Kerne
PES	Potential Energy Surface
Ph	Phenyl-Rest
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
pedeta	N,N,N',N',N''-Pentaethyldiethylentriamin
ROP	Ringöffnungspolymerisation
S	Säure
s	Singulett (NMR)
s	stark (IR)
sh	Schulter
T	Dreifache Verzweigung (Baugruppe in Chlorosiloxanen)
TCNE	Tetracyanoethylen
TDAE	Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen
TfO	Trifluormethansulfonyl-Rest (Triflat-Rest)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vs	very strong (IR)
w	weak (IR)
ZPE	Zero Point Energy
ν	Wellenzahl in cm^{-1}

8.3 Veröffentlichungen

8.3.1 Zeitschriftenbeiträge

- M. Ade, H.-P. Martin, D. Kurtenbach, E. Müller, C. Knopf, B. Rittmeister, G. Roewer, E. Brendler: „Kristallisationskontrollierte SiC-Fasern“ in **Werkstoffwoche '98** (Ed.: J. Heinrich), Band VII (1999) 577-582, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- E. Müller, M. Ade, E. Brendler, S. Frühauf, C. Knopf, D. Kurtenbach, B. Rittmeister, G. Roewer: „Untersuchungen zur Entwicklung eines neuen SiC-Fasertyps“ in **Technische Keramische Werkstoffe** (Ed.: J. Kriegesmann), Köln 1999, Kap. 3.2.2.9.1, 1-26, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst.
- S. Frühauf, M. Ade, E. Müller, B. Rittmeister, C. Knopf, G. Roewer: „Structural investigations on pyrolyzed Zr-containing ex-PCS SiC ceramics“ in **British Ceramic Proceedings No. 60**: Sixth Conf. & Exhib. Europ. Ceram. Soc., Vol. 2, IOM Communications Ltd., London 1999, 409-410.
- C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang: „Interactions of chloromethyldisilanes with tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE), formation of $[TDAE]^{*+} [Si_3Me_2Cl_7]^-$ “, in J. Organomet. Chem. 662(1-2) (2002) 14-22.
- C. Knopf, G. Roewer, G. Rheinwald, H. Lang: „Investigations of the Reactivity of Methylchloro- and Methylaminodisilanes toward Alkenes“ in **Organosilicon Chemistry V – From Molecules to Materials** (Eds.: N. Auner, J. Weis), 1. Edition (2003) 522, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- C. Knopf, J. Wagler, G. Roewer, E. Brendler, H. Borrmann: „Novel five- and six-membered inorganic ring systems: synthesis, structure and properties“ in **Eur. J. Inorg. Chem.** in Vorbereitung.

8.3.2 Posterbeiträge

- M. Ade, H.-P. Martin, D. Kurtenbach, E. Müller, C. Knopf, B. Rittmeister, G. Roewer, E. Brendler: „Kristallisationskontrollierte SiC-Fasern“: **Werkstoffwoche 1998**, München, Germany September 1998.
- N. Schulze, C. Knopf, G. Roewer: „Catalyzed disproportionation of chloromethyl-disilanes“: **33rd Organosilicon Symposium**, Saginaw, USA.
- C. Knopf, G. Roewer: „Mechanistic investigations of the interactions between chloromethyldisilanes and alkenes“: **34th Organosilicon Symposium**, White Plains, USA.
- C. Knopf, G. Roewer: „Investigations of the reactivity of methylchloro- and methylaminodisilanes toward alkenes“: **1st European Silicon Days**, München, Germany 6. / 7. September 2001.
- C. Knopf, G. Roewer, H. Borrmann: „New cycles with Si, N and C as ring members“: **XIIIth International Symposium on Organosilicon Chemistry**, 25.-30. August 2002, Guanajuato, Mexico.

8.4 Lebenslauf

Ruth Claudia Knopf

Diplom-Chemikerin

geboren am 09. Oktober 1973 in Löbau / Sachsen

09599 Freiberg

Arthur-Schulz-Str. 30

ledig

Schulausbildung:

September 1980 - Juli 1990	Polytechnische Oberschule „Georgi Dimitroff“ in Karl-Marx-Stadt
September 1990 - Juni 1992	Erweiterte Oberschule „Wladimir Majakowski“ in Chemnitz, erworbener Abschluß: Abitur
Oktober 1992 - März 1998	Chemiestudium an der TU Bergakademie Freiberg erworbener Abschluß: Diplom-Chemikerin

Berufliche Tätigkeit / Promotion:

April 1998 - April 2000	wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Bergakademie Freiberg: Mitarbeit bei verschiedenen Drittmittelprojekten
Mai 2000 - April 2001	Stipendiatin des Graduiertenkollegs „Crystal Engineering und Kristallisation“ an der TU Bergakademie Freiberg
Feb. 2001 - April 2001	wissenschaftlicher Aufenthalt an der TU Graz am Institut für Anorganische Chemie
seit Mai 2001	wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Bergakademie Freiberg: Bearbeitung verschiedener Drittmittelprojekte, seit Februar 2003 Praktikumsassistentin für Studenten der Fachrichtung Chemie
Okt. 2001 - Dez. 2001	wissenschaftlicher Aufenthalt an der TU Graz am Institut für Anorganische Chemie

8.5 *Danksagung*

An dieser Stelle darf ich mich nun endlich bei allen denen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Roewer, meinem "Doktorvater", durch den ich an dieses interessante Thema herangeführt und auch durch dessen Untiefen geleitet wurde. Seine stete Diskussionsbereitschaft hat maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Rheinwald und Herrn Dr. Borrmann danke ich für die Messungen und Auswertungen der vielen Röntgenstrukturanalysen und die gewährte Hilfe bei deren Interpretation.

Für die Aufnahme unzähliger Lösungs-NMR-Spektren möchte ich ganz besonders Frau Beate Kutzner und Herrn Dr. Herzog danken, ohne deren Experimentierfreude ich auf manches Spektrum hätte verzichten müssen. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden von Frau Dr. Erica Brendler aufgenommen, der ich dafür auch an dieser Stelle danken möchte.

Ein großes Dankeschön soll auch an alle anderen Mitarbeiter gehen, die mir bei der Aufnahme zahlreicher IR-, Raman- und ESR-Spektren behilflich waren, so Frau B. Günther und Frau R. Moßig aus dem Institut für Anorganische Chemie und Herr Dr. Wirbeleit, Herr Dr. Habermann und Herr Hahn aus dem Institut für Experimentelle Physik. Frau C. Pöschmann und B. Süßner vom Institut für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der GC/MS bzw. die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen.

Herrn Prof. Karl Hassler, von der TU Graz möchte ich ganz herzlich für die freundschaftliche Aufnahme am dortigen Institut für Anorganische Chemie und die unter seiner Betreuung für mich sehr lehrreichen Aufenthalte danken.

Diese Zeit hat mich sowohl fachlich als auch menschlich sehr bereichert, wofür ich mich an dieser Stelle natürlich auch bei allen anderen Mitarbeitern dieses Institutes bedanken möchte. Besonders möchte ich Frau Dr. Michaela Flock für ihre Bemühungen, mir die Grundlagen von ab-initio-Berechnungen verständlich zu

machen, danken. Außerdem dürfen an dieser Stelle die Herren Dr. Bernhard Loidl und Vittorio Cappello nicht vergessen werden, die mir als sehr lustige und belebende Mitstreiter in ihren Laboratorien zur Seite standen.

Meinen lieben Freunden und Kollegen möchte ich auch ein großes Dankeschön für die wunderbare Zeit mit ihnen hier in Freiberg sagen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutti und meiner Schwester, die mir während meines Studiums und meiner Promotionszeit stets zur Seite standen und ohne deren moralische Unterstützung ich so manche schwierige Zeit nicht ohne weiteres überstanden hätte.